АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXII

ВЫПУСК 1 ЯНВАРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том XXXII, 1958 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 1

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М. Д. Лагунов

В большинстве работ по теории растворов при учете распределения ио-ов растворитель рассматривают как однородную среду, в которой, риентируясь лишь друг относительно друга, располагаются ионы или ольваты ионов. Влияние структуры растворителя на распределение ионов бычно не учитывается.

Многочисленные исследования (см., например, [1, 2]) показывают, что оны в растворах не слишком высоких концентраций не дают своего спектра ассеяния рентгеновских лучей, но лишь увеличивают интенсивность мак-имумов рассеяния воды, несущественно изменяя их расположение. Это вление можно объяснить, принимая, что ионы в водных растворах не огут занимать произвольные положения, но лишь замещают молекулы квазирешетке воды, несколько видоизменяя ее.

В основу настоящей работы положены представления о строении жид-ой воды и водных растворов сильных электролитов, развитые в основном Берналем и Фаулером [3], согласно которым молекулы воды в жидкой оде образуют лабильную пространственную решетку, преимущественно тетраэдрической координацией молекул. В растворах галогенидов ще-очных металлов, по этим представлениям, около каждого иона располо-кены четыре молекулы воды.

Энергия сольватации ионов

Прежде чем устанавливать зависимость энергии взаимодействия ионов с окру-кающими частицами от состава раствора, найдем, какие силы определяют энергию взаи-модействия ионов с окружающими частицами в бесконечно разбавленном растворе, . е. энергию сольватации ионов. При модельных расчетах энергию сольватации обычно водят к энергии взаимодействия заряда иона с диполями соседних молекул раство-ителя, видоизмененными полем иона.

Расстояние между частицами зависит от величины и природы сил взаимодействия между ними. Теплота сольватации ионов по величине близка к энергии кристалли-еской решетки растворяемой соли, обе имеют сходный вид зависимости от радиусов онов; следовательно, силы взаимодействия ионов со средой и силы взаимодействия между ионами в кристалле — величины одного порядка. В дальнейшем за радиусы онов будут приняты кристаллографические радиусы ионов по Гольдшмидту, за радиус молекулы воды — радиус в кристаллической решетке льда (1,38 Å).

Как известно, дипольный момент молекулы воды представляет собой векторную сумму двух диполей, моменты которых равны $1{,}51\cdot10^{-18}$ электростатических единиц, угол между ними 105°. Эти параметры мало изменяются даже при замене одного из атомов водорода на другие атомы и радикалы, что дает право считать их неизменными поле иона.

Протоны, вызывающие эти диполи, расположены на расстоянии 0,97—0,98 Å от дра кислорода. Если бы атомы водорода были связаны с атомом кислорода чисто ко-залентной связью, вероятности нахождения пары электронов связи на орбитах атома водорода и атома кислорода были бы равны. Дипольный момент каждой группы O—H был бы равен нулю. Если бы эта связь была чисто ионная и электронная оболочка онов кислорода не была деформирована полем протона, оба электрона связи находи-ись бы на орбитах иона кислорода. Дипольный момент каждой группы OH был бы равен произведению расстояния от протона до ядра кислорода на заряд электрона.

Наблюдаемый дипольный момент можно представить как произведение величины дипольного момента, который можно было бы ожидать при чисто ионной связи (4,66 эл. ст. ед.) на вероятность такого состояния, когда оба валентных электрона находятся у атома кислорода. Назовем эту величину вероятностью существования диполя или, по Полингу, долей ионной связи.

Определяемая таким образом вероятность существования каждой из двух составляющих дипольного момента молекулы воды d равна 0,323.

Длина диполя равна расстоянию между протоном и ядром кислорода, т. е. 0,97 Å. Пренебрегать такой величиной по сравнению с межмолекулярными расстояниями и пользоваться соответственно упрощенными расчетами нельзя.

Применяя обычные уравнения электростатики, можем выразить зависимость энергии взаимодействия заряда иона с зарядами, образующими диполь молекулы воды, уравнением

$$E^{\mathrm{I}} = \pm e^2 d \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} - \frac{2}{r_1} \right), \quad (1)$$

где e — заряд электрона, r_2 и r_3 — расстояние от иона до протонов, r_1 — до центра молекулы воды. Вероятность существования этих зарядов равна вероятности существования диполя. Положительное значение выражения соответствует взаимодействию молекул воды с катионами, отрицательное — с анионами.

Расстояние от иона до протонов зависит от ориентации молекул воды. Последняя в кристаллической решетке льда и жидкой воды определяется водородными связями. Так, в кристаллической решетке льда соседние молекулы воды расположены друг относительно друга, как вершины тетраэдра относительно центра. Области максимальной вероятности нахождения протонов расположены на расстоянии 0,97 Å от центров молекул вблизи прямой, соединяющей эти центры. Таким образом строение отдельной молекулы воды в кристалле льда подобно тетраэдру, в вершинах которого на расстоянии 0,97 Å от центра с вероятностью, равной половине, расположены четыре протона (модель Полинга).

Подобная, хотя и гораздо менее четкая, ориентация молекул сохраняется в жидкой воде. Ион, замещая молекулу воды, мало изменяет расположение ее непосредственных соседей, однако равновероятное распределение протонов по всем четырем направлениям в соседних с ионом молекулах воды, несомненно, нарушится. Так, в наиболее близкой к аниону области максимальной вероятности нахождения протона эта вероятность окажется близкой к единице, вблизи же катиона — к нулю.

Среднее число протонов в молекулах воды обычно равно двум, поэтому в трех дальних, равноудаленных от аниона областях максимальной вероятности нахождения протонов следовало бы ожидать наличия в среднем одного протона, в молекулах, соседних с катионом,— двух. Однако в поле иона водородные связи могут поляризоваться, это ведет к изменению среднего числа протонов в соседних с ионом молекулах воды.

Чтобы детальнее познакомиться с этим явлением, рассмотрим поляризацию сплошной изотропной массы льда в однородном поле плоского конденсатора.

Число водородных связей в некотором объеме диэлектрика равно удвоенному числу молекул воды. Изменение направления связей, т. е. изменение ориентации молекул под воздействием поля, не характерно для кристаллических веществ и его влиянием на диэлектрические свойства этих веществ можно пренебречь. Безынерционную поляризуемость электронных оболочек молекул воды можно рассчитать из рефрактометрических данных. Поскольку она оказывается во много десятков раз меньше поляризуемости водородных связей, приближенно можно принять, что диэлектрическая постоянная льда целиком определяется поляризуемостью водородных связей.

Выделим какую-либо одну из связей. При переносе протона от первой молекулы воды ко второй в присутствии поля энергия системы изменится прежде всего на величину работы переноса протона и связанных с ним электронов из первого состояния во второе; следовательно, при наложении поля равновероятное распределение протонов по концам связи нарушится. Это явление поляризации водородных связей и определяет аномально высокую диэлектрическую постоянную веществ, образующих водородные связи.

Если напряженность поля не слишком велика, поляризация связи ропорциональна составляющей напряженности электрического поля направлении связи. Если молекула воды находится вдали от границ разэла, где поле однородно, при такой поляризации связей среднее число ротонов в молекуле воды, независимо от ее ориентации, остается равным вум; работы против сил, препятствующих диссоциации молекул воды на оны, не производится, и единственными силами, препятствующими перераспределению протонов, оказываются статистические силы теплового олебания протона вдоль связи.

Рассмотрим это явление количественно. Представим полную энергию истемы $\mathscr{E}$ как сумму энергии взаимодействия частиц с внешним полем $\mathscr{E}_a$ энергии $\mathscr{E}_b$ межмолекулярного взаимодействия. Чтобы определить, ак при поляризации связи изменится часть энергии системы, обусловленая межмолекулярным взаимодействием, выделим две связи, лежащие на дной прямой у противоположных граней диэлектрика, и цепочку связей, о которым избыточный протон может быть передан от одной грани к другой (усредняя, не учитываем ветвления цепи). Очевидно, что ввиду ветвления цепи каждую связь можно рассматривать как общее звено бесконечно- о множества цепей и колебания протонов на каждой связи — как незаисимые от колебаний на соседних связях рассматриваемой цепи.

Если внешнее поле отсутствует, вероятность нахождения протона на онцах связи одинакова; следовательно, при переносе протона из одного оложения в другое не происходит изменения части энергии системы, обусловленной межмолекулярным взаимодействием. При поляризации диэлектрика в однородном поле изменение внутреннего поля по одну сторону олекулы компенсируется таким же изменением по другую сторону. Заметого изменения части энергии системы, обусловленной взаимодействием олекул цепи с остальными молекулами диэлектрика, наблюдаться не будет.

Если бы рассматриваемая цепь молекул была замкнута, то при одинаковом смещении равновесного распределения протонов на всех связях все олекулы цепи остались бы электронейтральны. Рассматриваемая епь разомкнута, при изменении распределения протонов на связях такой цепи происходит диссоциация молекул воды. При смещении распределения протонов на всех связях цепи из неполяризованного состояния в одо из крайних изменение части энергии системы, обусловленной межмолекулярным взаимодействием, равно половине теплоты диссоциации двух олекул воды на два иона. Поскольку связи равноценны и их колебания езависимы, это изменение энергии поровну распределится на все связи епи и может быть выражено уравнением

$$\Delta\mathscr{E}_b = \frac{b}{2n} = \frac{ba \cos \varphi}{2h}, \qquad (2)$$

де b — изменение энергии системы при диссоциации двух молекул воды а ионы, n — число связей в цепи, h — расстояние между обкладками онденсатора, a — расстояние между центрами соседних молекул воды, — угол между направлением связи и направлением силовых линий.

При достаточно большом расстоянии h величина $\Delta\mathscr{E}_b$ исчезающе мала, е влияние на распределение протонов можно не учитывать.

Часть энергии системы, обусловленная взаимодействием частиц с внешим полем в состоянии первом и втором различается на работу переноса арядов в поле из первого состояния во второе. В данном случае перенос арядов складывается из передачи избыточных протонов от одной молекулы другой и изменяющейся в связи с этим ориентацией диполей. Рассматриая две молекулы воды, соединенные водородной связью, легко находим уммарное смещение зарядов вдоль связи при переносе протона из среднего, еполяризованного состояния в одно из крайних

$$el = \left(\frac{ea}{2} - \mu'\right), \qquad (3)$$

где e — заряд протона, a — расстояние между центрами соседних молекул воды, μ' — одна из двух составляющих дипольного момента молекулы воды во льду.

Работа $\Delta\mathscr{E}_a$, производимая против сил однородного поля при переносе протона из неполяризованного состояния в одно из крайних, равна произведению смещения зарядов, происходящего при этом переносе, на слагающую напряженности поля в направлении связи:

$$\Delta\mathscr{E}_a = elH\cos\varphi, \tag{4}$$

где H — напряженность поля в диэлектрике, φ — угол между направлением силовых линий и направлением связи.

Колебательное движение имеет две степени свободы; функции распределения вероятностей по импульсам и координатам для колеблющейся частицы совершенно симметричны и независимы. Изменение вероятности нахождения протона у первой и второй молекул воды можем выразить как функцию работы переноса протона из неполяризованного состояния, когда вероятность нахождения протона у каждой молекулы равна половине, в одно из крайних, уравнением

$$\Delta W = W_2 - W_1 = A\left(e^{+\Delta\mathscr{E}_a/2kT} - e^{-\Delta\mathscr{E}_a/2kT}\right), \tag{5}$$

где A — нормирующий множитель, который легко определяется при учете, что сумма вероятностей нахождения протона в первом и втором состояниях практически равна единице.

Если напряженность поля не слишком велика, $\Delta\mathscr{E}_a$ несоизмеримо меньше kT. Разлагая экспоненциальные выражения в ряд, в первом приближении находим

$$\Delta W = \frac{\Delta\mathscr{E}_a}{2kT}. \tag{6}$$

Работа против сил поля при переносе протона, следовательно, и смещение вероятностей пропорциональны слагающей напряженности поля в направлении связи.

Суммарное смещение зарядов в направлении поля при поляризации связи пропорционально слагающей смещения вероятности в направлении поля. Используя уравнения (4) и (6), находим смещение зарядов δ в направлении поля напряженности H под его воздействием

$$\delta = \frac{e^2 l^2 H\cos^2\varphi}{2kT}. \tag{7}$$

По условию все направления связей равновероятны и не зависят от направления и силы поля. Усредняя по всем возможным значениям угла φ (от $\varphi=0$ до $\varphi=\pi/2$), находим среднее смещение зарядов в направлении поля

$$\bar{\delta} = \frac{e^2 l^2 H}{6kT}. \tag{8}$$

Рассмотрим некоторый тонкий слой в диэлектрике с площадью основания 1 *см*^{2} и высотой m, направленной вдоль силовых линий. Число связей в слое равно удвоенному числу молекул. При поляризации дэлектрика полями зарядов, расположенных на каждой из обкладок, в граничном слое диэлектрика образуется σ' зарядов на 1 *см*^{2} площади обкладок. Используя уравнение (8), находим, какова должна быть напряженность поля в слое, чтобы перенести на расстояние m суммарный поток смещения, имеющий плотность σ':

$$H = \frac{3v_b\sigma' kT}{e^2 l^2}, \tag{9}$$

где v_b—объем, приходящийся на одну молекулу воды.

Рассматривая слой как плоский конденсатор, можем выразить напряженность поля в нем H как функцию плотности зарядов на обкладках реального конденсатора σ^0 и плотности наведенных зарядов в граничном

слое диэлектрика σ' уравнением

$$H = 4\pi(\sigma^0 - \sigma'). \quad (10)$$

Решая совместно уравнения (9) и (10), можем освободиться от одного из неизвестных σ' или H. Так, например,

$$\sigma' = \frac{4\pi\sigma^0}{4\pi + \frac{3v_b kT}{e^2 l^2}}. \quad (11)$$

Диэлектрическая постоянная в данном случае может быть связана с плотностями σ^0 и σ' уравнением:

$$\frac{1}{D} = \frac{\sigma^0 - \sigma'}{\sigma^0}. \quad (12)$$

Решая совместно (11) и (12), находим:

$$D = 1 + \frac{4\pi e^2 l^2}{3v_b kT}. \quad (13)$$

Из параметров, входящих в это уравнение, неизвестно l, поскольку неизвестна величина слагающей дипольного момента молекулы воды во льду, однако замена этой величины слагающей дипольного момента газообразной молекулы воды ($\mu' = 1{,}51 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.) едва ли может вызвать возражения. Сравним диэлектрические постоянные льда, полученные экспериментально [4], с вычисленными по уравнению (13).

Таблица 1

T, °K	273,2	262,4	252,3	241,2	228,5	216,4	207,4
Вычислено	88,9	92,4	95,9	100,2	105,5	111,2	115,8
Найдено	91,5	95,0	97,4	100,0	104	114	133

Как видно из таблицы, при температурах выше 210° K рассчитанные величины хорошо согласуются с полученными экспериментально.

Отсутствие надежных экспериментальных данных для более низких температур не дает возможности однозначно выявить природу нарастающего отклонения. По-видимому, увеличивается влияние иного механизма смещения, обусловленного одновременным возбуждением двух связей (процесс утечки). При таком процессе несущественно, какая именно из связей окажется возбужденной одновременно с рассматриваемой, и энергия активации процесса может оказаться равной половине энергии активации процесса, рассмотренного выше.

Интересно отметить, что энергия активации разобранного выше процесса (13,2 *ккал/моль*), определяемая из температурной зависимости времени релаксации диэлектрической постоянной, в пределах погрешности эксперимента равна теплоте диссоциации воды.

При плавлении льда строгая координация молекул нарушается, изменяются углы между связями, часть связей обрывается. Все эти изменения ведут к уменьшению диэлектрической постоянной. Напротив, увеличение межмолекулярных расстояний при повышении температуры ведет к некоторому ее увеличению. Сколько-нибудь точно учесть как сами факторы, так и степень их влияния на величину диэлектрической постоянной кажется довольно трудным. Однако, поскольку общая картина поляризации воды и льда одинакова, применим для расчета диэлектрической постоянной воды уравнение (13).

Таблица 2

T, °K	273	283	293	303	313	323	333	353	373
Вычислено	97,8	94,4	91,1	87,8	84,8	81,9	79,0	73,6	68,0
Найдено	88,0	84,2	80,3	76,7	73,4	70,1	67,2	61,9	57,8

Как видно из табл. 2, расхождение между найденными экспериментально и вычисленными величинами довольно велико. Если расхождение результатов объяснять только обрывом водородных связей, то число оборванных связей должно составлять 10% от числа всех связей при 0° С и 15% при 100° С.

Тафт и Сислер [5], сравнивая теплоты плавления и испарения веществ, содержащих водородные связи и не содержащих таковых, определили, что число оборванных водородных связей в воде составляет 11% от числа всех связей при 0° С и 27% при 100° С. По-видимому, при высокой температуре диэлектрическая постоянная воды в заметной степени определяется изменением ориентации диполей воды, которое нами не было учтено.

Примерно также отличаются от вычисленных по уравнению (13) диэлектрические постоянные других жидкостей, содержащих водородные связи.

Вернемся к интересующей нас задаче.

Рассмотрим поле вокруг иона, находящегося в растворе. Напряженность поля вокруг заряда, расположенного внутри диэлектрика, складывается из напряженности поля самого заряда, напряженности поля наведенных зарядов, образованных при поляризации диэлектрика этим зарядом вокруг него, вблизи его границы, и напряженности поля зарядов, компенсирующих наведенные, которые будем считать равновероятно распределенными по сфере бесконечно большого радиуса. Поскольку напряженность поля заряда в диэлектрике, т. е. суммарная напряженность всех трех полей, в D раз меньше, чем в пустоте, величина наведенного и равного ему компенсирующего заряда определится уравнением

$$q = e\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

где e — величина заряда, вызывающего поляризацию, в данном случае — заряда иона.

Энергия взаимодействия между зарядами обратно пропорциональна расстоянию между ними, поэтому энергию взаимодействия заряда иона с компенсирующими зарядами можно не учитывать.

Энергия взаимодействия заряда ионов с наведенными зарядами определится уравнением:

$$E^{\text{II}} = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

где r — расстояние от иона до наведенных зарядов.

Определим это расстояние.

С точностью, достаточной для этой части работы, можем принять, что диэлектрическая постоянная не зависит от напряженности и степени неоднородности поляризующего поля. Водородные связи, соединяющие соседние с ионом молекулы воды с молекулами второго слоя, поляризованы так, что переносят весь поток смещения; все избыточные протоны расположены в соседних с ионами молекулах воды в дальних от иона местах максимальной вероятности нахождения протонов.

Присоединение к атому кислорода как первого, так и каждого последующего протона вызывает образование примерно равного диполя. Если бы атомы кислорода и водорода были связаны чисто ионной связью и присоединение протона к молекуле воды не сопровождалось перераспределением электронов, расстояние от ионов до наведенных зарядов было бы равно расстоянию до дальних от иона мест максимальной вероятности нахождения протонов в соседних с ионами молекул воды. Рассчитывая энергию взаимодействия ионов с наведенными зарядами, в том и другом случае можем выразить, учитывая вероятность этих состояний, энергию взаимо-

...йствия ионов с компенсирующими зарядами как функцию расстояния ...иона до центров соседних с ионом молекул воды r_3 и до дальних ...ест максимальной вероятности нахождения протонов в этих молекулах ... уравнением

$$E^{II} = \frac{e^2}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\left(\frac{d}{r_2} + \frac{1-d}{r_3}\right), \qquad (14)$$

...де d — вероятность существования диполя.

Как легко можно убедиться, это уравнение справедливо для расчета ...нергии взаимодействия наведенных зарядов как с анионами, так и с ка...ионами.

Кроме энергии взаимодействия ионов с диполями соседних молекул ... с наведенными зарядами, для расчета полной энергии сольватации ионов ...еобходимо учесть небольшое изменение дипольного момента, вследствие ...оляризации молекул воды полем иона, энергию борновского отталкива...ия между ионами и молекулами воды и энергию обрыва водородных свя...ей, соединяющих замещаемую ионом молекулу воды с ее соседями.

При малых отклонениях относительно равновесного состояния поля...изация электронных оболочек атомов и молекул прямо пропорциональна ...апряженности поляризующего поля. Отсюда энергию взаимодействия ...онов с диполями, индуцированными этими ионами, можно рассчиты...ать, используя широко известное уравнение:

$$E^{III} = \frac{\alpha e^2}{2\pi r^4}, \qquad (15)$$

...де α — поляризуемость электронной оболочки молекулы воды, равная ...,$45 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}, r — расстояние между центрами иона и соседней молекулы ...оды.

Несравнимо труднее учесть энергию отталкивания между ионами и мо...екулами воды ввиду крайней чувствительности этой величины к точности ...пределения равновесного расстояния между центрами иона и соседних ...олекул воды. Определение этой величины как суммы кристаллографиче...ких радиусов ионов и молекул воды недостаточно точно.

Наличие протонов вблизи прямой, соединяющей центры анионов и со...едних молкул воды, еще более усложняет задачу, поскольку становится ...еопределенным, какое же расстояние является определяющим — до ...ротонов или до ядер кислорода.

Не пытаясь в рамках настоящей работы точно определить энергию от...алкивания между ионами и соседними молекулами воды, примем, что ... равновесном состоянии эта энергия подобно энергии отталкивания между ...онами в кристаллах, равна $^1/_9$ энергии притяжения.

Число водородных связей в некотором объеме равно удвоенному числу ...олекул воды. Замещение молекулы воды ионом сопровождается обрывом ...етырех водородных связей; следовательно, при добавлении иона в раствор ...исло связей в растворе уменьшается на две. Энергия водородных связей ...ежду молекулами воды равна 4,5 *ккал/моль*; следовательно, энергия ...брыва водородных связей при сольватации ионов

$$E^{V} = -9 \text{ ккал/моль}. \qquad (16)$$

Полную энергию взаимодействия ионов со средой найдем, суммируя ...се полученные значения энергий. Так, для катионов находим:

$$E_{к} = \frac{8e^2}{9}\left[8d\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\left(\frac{d}{r_2} + \frac{1-d}{r_1}\right) + \frac{2\alpha}{\pi r_1^4}\right] - 9, \qquad (17)$$

подобно для анионов:

$$E_a = \frac{8e^2}{9}\Big[4d\left(\frac{1}{r_2}+\frac{1}{r_3}-\frac{2}{r_1}\right)+ \\ +\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{D}\right)\left(\frac{d}{r_2}+\frac{1-d}{r_1}\right)+\frac{2\alpha}{\pi r_1^4}\Big]-9. \qquad (18$$

Величины r_1, r_2 и r_3 можно выразить через радиусы ионов r_i, моле кул воды $r_в$ и расстояния от ядер кислорода до протонов m уравне ниями:

$$r_1 = r_i + r_в, \qquad (19$$
$$r_3 = r_i + r_в - m,$$
$$r_2 = \sqrt{(r_i + r_в)^2 + m^2 - m(r_i + r_в)\cos\alpha}\,,$$

где α — угол Н — О — Н в молекуле воды (105°). Замена этого угл углом тетраэдра (109°28′) приводит к несколько лучшему согласию экспериментом, но кажется мало оправданной.

Подставляя значения констант и расстояний r_1, r_2 и r_3 в уравнени (17) и (18), находим теплоты сольватации ионов, приведенные в табл. (в *ккал/моль*).

Таблица 3

Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	J
113,2	95,8	74,6	67,4	61,3	113,4	81,5	74,5	65,3

Непосредственно из экспериментальных данных рассчитать энерги сольватации отдельных ионов нельзя.

Энергии сольватации солей довольно хорошо известны. В табл. 4 строке *A* приведены энергии сольватации солей, полученные суммирова нием энергии сольватации ионов, рассчитанные по уравнениям (17) (18); в строке *B* — приводимые в работе К. П. Мищенко [6].

Таблица 4

	LiF	NaF	KF	RbF	CsJ	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
A	227	209	188	181	175	195	177	156	150	143
B	238	213	193	186	180	201	178	159	153	143

	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr	LiJ	NaJ	KJ	RbJ	CsJ
A	188	170	149	142	136	178	161	140	133	127
B	194	170	152	145	136	184	161	143	136	128

Как можно видеть из таблицы, рассчитанные энергии сольватации солей, содержащих крупные ионы, удовлетворительно согласуются с найденными. Несколько хуже согласие для солей, содержащих маленькие ионы Li, однако это отступление, вероятно, вызвано недостаточно точным определением расстояния между центром иона и соседних молекул воды.

Выводы

1. Показано, что энергии сольватации ионов галоидных солей щелочных металлов могут быть рассчитаны с удовлетворительной точностью на основании представлений Бернала и Фаулера о структуре воды и водных

растворов электролитов и модели молекулы воды, предложенной Полингом [7].

2. Предложен новый метод расчета диэлектрической постоянной, применимый к веществам, образующим водородные связи.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 29.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Beck, Phys. Zeit., 40, 474, 1939.
2. A. Prins, Zs. Phys., 56, 617, 1929.
3. J. D. Bernal, R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
4. R. P. Auty, R. H. Cole, Journ. Chem. Phys., 20, 1309, 1952.
5. R. W. Taft, H. H. Sislen, Journ. Chem. Education, 24, 175, 1947.
6. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
7. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF STRONG ELECTROLYTES

M. D. Lagunov (Leningrad)

Summary

It has been shown in the report that the hydration energies of the alkali metal halides may be calculated with satisfactory accuracy on the basis of the Bernal and Fowler conceptions on liquid water structure and of the model of the water molecule according to Pauling. Special attention has been paid to the calculation of the energy due to the properties of water as a dielectric. The anomalously high dielectric constant of water and of other substances forming hydrogen bonds is determined by the polarizability of these bonds.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 1

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ В СИСТЕМЕ СВИНЕЦ — ОЛОВО — ВИСМУТ

1. ДИАГРАММА РАВНОВЕСИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Pb — Sn — Bi

Р. Б. Гершман

До настоящего времени диаграммы равновесия тройных металлических сплавов определяются исключительно экспериментальным путем, и для их построения привлекаются лишь некоторые общие термодинамические положения.

Между тем на основании термодинамических соотношений можно осуществить полный расчет тройной диаграммы равновесия, т. е. получить аналитические выражения для поверхностей, разделяющих области существования разных фаз, если известна зависимость энергии и энтропии фаз системы от концентраций.

Приближенный расчет диаграмм равновесия простейших двойных металлических систем, в которых не образуются новые фазы, был осуществлен Б. Я. Пинесом [1, 2]. В основу расчета положено выражение для энергии и энтропии раствора в так называемом «конфигурационном» приближении. Величины энергий смешения, фигурирующие в расчете, как показано было в дальнейших работах, являются не только константами диаграммы, но и реальными физическими константами двойных сплавов, определяющими их тепловые свойства [3], поверхностное натяжение [4] и др.

Расчет, проведенный для двойных сплавов [5], показал, что имеет место простая зависимость теплот плавления сплавов и дополнительной теплоемкости в области расслоения от энергии смешения в соответствующих фазах. На основании расчета экспериментальные значения теплот плавления и теплоемкости были использованы для определения энергий смешения. Найденные таким образом энергии смешения были успешно применены для построения диаграмм равновесия простейших бинарных металлических систем [3].

Представляет интерес распространить методы расчета диаграмм двойных металлических систем на системы с бóльшим числом компонентов, в частности на системы с тремя компонентами.

В настоящей работе осуществлено измерение теплот плавления и температурной зависимости теплоемкости сплавов тройной системы свинец — олово — висмут с целью проверки возможности распространения «конфигурационного» приближения на тройные металлические системы и определения энергетических констант, необходимых для расчета поверхностей, разделяющих области диаграммы данной тройной системы.

Экспериментальная часть

Измерения проводились в высокотемпературном адиабатическом калориметре [5—7]. Свинец, олово и висмут для приготовления сплавов брались химически чистые.

Всего было исследовано 48 сплавов. Для каждого сплава определялась температурная зависимость теплоемкости в области расслоения, полная теплота плавления, теплоты перехода через области тройной эвтектики и перитектики, теплоты перехода через поверхности двойных эвтектик и теплота нагрева в области расслоения.

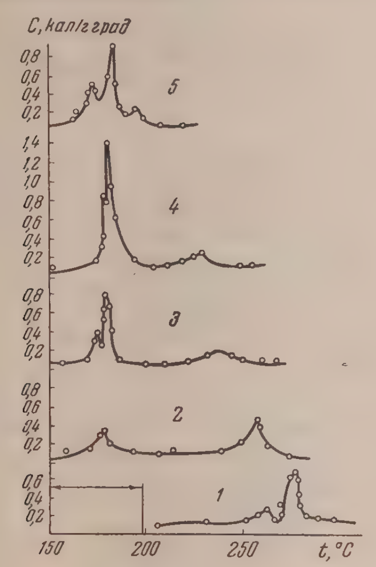
Для того чтобы иметь возможность систематически проследить закономерности, определяющие зависимость энергетических характеристик сплавов от концентраций, все поле концентрационного треугольника было разделено восемью политермическими сечениями, параллельными стороне свинец — олово, с постоянным содержанием висмута в пределах каждого сечения.

В дальнейшем сечения мы будем нумеровать римскими, а сплавы в пределах данного политермического сечения — арабскими цифрами, так что сечению I будет соответствовать постоянное содержание Bi 5 вес. %; II — 10 вес. % III — 20 вес. %; IV — 30 вес. %; V — 40 вес. %; VI — 50 вес. %; VII — 60 вес. % и VIII — 70 вес. %. Составы сплавов в пределах политермического сечения приводятся под рисунками.

Данные о температурах скачков теплоемкости использовались для построения ...олитермических сечений.

На рис. 1 приводятся кривые температурной зависимости теплоемкости $C = C(t)$ ...ія восьми сплавов политермического сечения I.

Первые два сплава относятся к области существования тройного α-раствора сви...ец — олово — висмут. На кривых $C=C(t)$ отчетливо видны по два пика, соответствую...щих переходу через поверхности ликвидуса и солидуса.



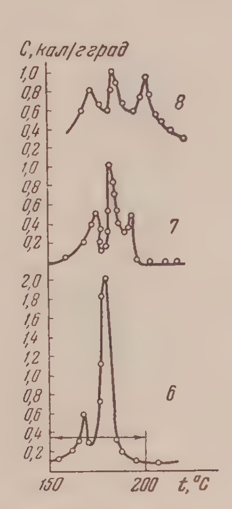


Рис. 1. Зависимость $C=C(t)$ для сплавов в пределах сечения I: *1* — 79% Pb — 16% Sn — 5% Bi; *2* — 66,5% Pb — 29% Sn — 4,5% Bi; *3* — 55% Pb — 40% Sn — 5% Bi; *4* — 44% Pb — 52% Sn — 4% Bi; *5* — 33% Pb — 63% Sn — 4% Bi; *6* — 25% Pb — 71% Sn — 4% Bi; *7* — 19% Pb — 78% Sn — 3% Bi; *8* — 7% Pb — 91% Sn — 2% Bi

Концентрации сплавов I *3*—*8* соответствуют области существования смеси двух ...ройных твердых растворов α + δ. На кривых $C = C(t)$ для этих сплавов, за исклю...ением сплава I *6*, имеется по три скачка, соответствующих переходу через поверхность ...войной эвтектики и поверхность ликвидуса. На кривой $C = C(t)$, для сплава I *6* ...меются два скачка, соответствующих переходу через по...ерхность двойной эвтектики, так как концентрация спла...а соответствует линии пересечения поверхности двойной ...втектики с поверхностью ликвидуса.

Заметим, что по мере приближения к сплаву I *6* первые ...ва скачка растут, а третий уменьшается.

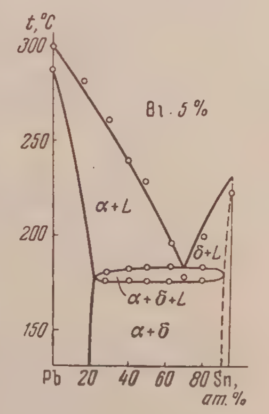
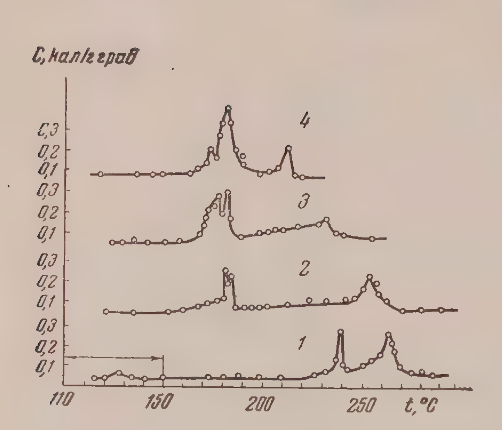


Рис. 2. Политермическое сечение I

На рис. 2 приведена диаграмма политермиче...ского сечения I, построенная на основании данных ...змерений температурных зависимостей скачков ...еплоемкости.

В политермическом сечении II, как и в сечении ..., были измерены температурные зависимости ...еплоемкости в области расслоения для восьми ...плавов. Кривые $C = C(t)$ приведены на рис. 3.

Сплав II *1* относится к области существова...ния тройного α-раствора. Концентрации всех ...стальных сплавов соответствуют области сущест...вования смеси двух фаз α + δ. Характер темпе...ратурной зависимости теплоемкости аналогичен ...характеру кривых $C = C(t)$ сечения I. По сравнению с сечением I пики ...еплоемкости, соответствующие переходу через поверхность двойной ...эвтектики, уменьшаются.



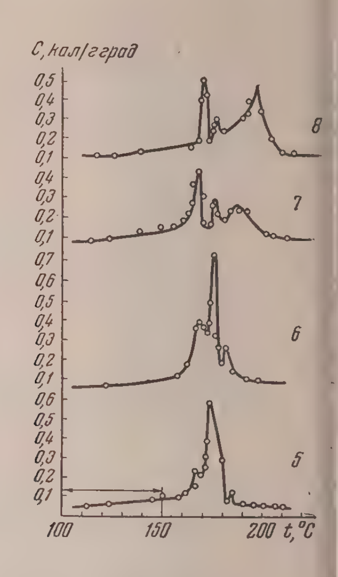


Рис. 3. Зависимость $C = C(t)$ для сплавов в пределах сечения II: *1* — 76% Pb — 14,5% Sn — 9,5% Bi; *2* — 63% Pb — 27,5% Sn — 9,5% Bi; *3* — 52% Pb — 39% Sn — 9% Bi; *4* — 42% Pb — 49,5% Sn — 8,5% Bi; *5* — 33% Pb — 59% Sn — 8% Bi; *6* — 24% Pb — 69% Sn — 7% Bi; *7* — 17,5% Pb — 75,7% Sn — 7% Bi; *8* — 14,5% Pb — 78,5% Sn — 7% Bi

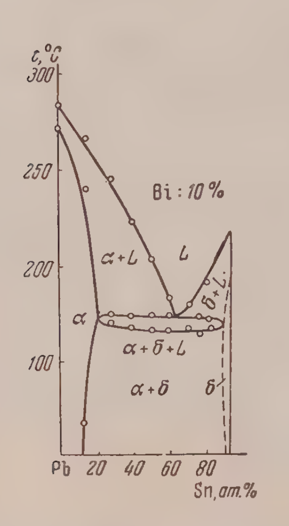


Рис. 4

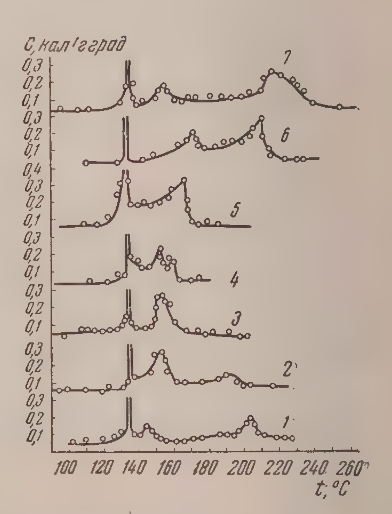


Рис. 5

Рис. 4. Политермическое сечение II

Рис. 5. Зависимость $C = C(t)$ для сплавов сечения III: *1* — 57% Pb — 25% Sn — 18% Bi; *2* — 48% Pb — 35% Sn — 17% Bi; *3* — 39% Pb — 45% Sn — 16% Bi; *4* — 31% Pb — 54% Sn — 15% Bi; *5* — 22% Pb — 63% Sn — 15% Bi; *6* — 17% Pb — 69% Sn — 14% Bi; *7* — 11% Pb — 76% Sn — 13% Bi

Диаграмма политермического сечения *II* приведена на рис. 4.

Заметим, что сплавы сечений I и II можно рассматривать как двойные сплавы свинец — олово с малыми добавками висмута. Однако кривые температурной зависимости теплоемкости, как и следовало ожидать, изменяются по сравнению с кривыми для двойных сплавов. Вместо одного бесконечного скачка при постоянной температуре на кривых $C = C(t)$ для двойных сплавов появляются два конечных скачка, соответствующих переходу через поверхность двойной эвтектики.

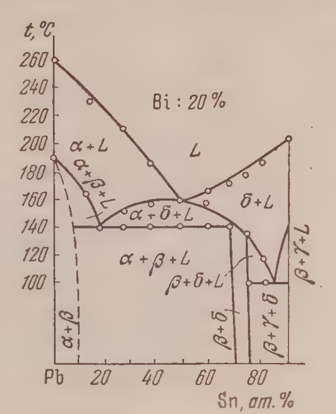
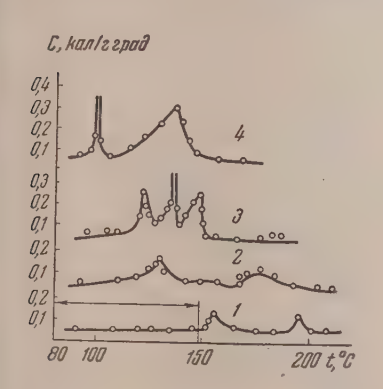


Рис. 6. Политермическое сечение III

На рис. 5 приведены результаты измерений температурной зависимости теплоемкости для семи сплавов сечения III.

На кривых $C = C(t)$ для сплавов III *2*, *4*, *6*, *7* отчетливо видны по три скачка: бесконечный — при постоянной температуре 138° С, соответствующий переходу через плоскость тройной перитектики, и два конечных, соответствующих переходу через поверхности двойных эвтектик и ликвидуса.

На кривой $C = C(t)$ для сплавов III *3*, *5* имеются два скачка: бесконечный — при температуре 138°, соответствующий переходу через плоскость тройной эвтектики, и конечный, соответствующий переходу через поверхность ликвидуса. Заметим, что по мере приближения к сплаву III *5* с двух сторон второй скачок увеличивается, а третий — уменьшается.



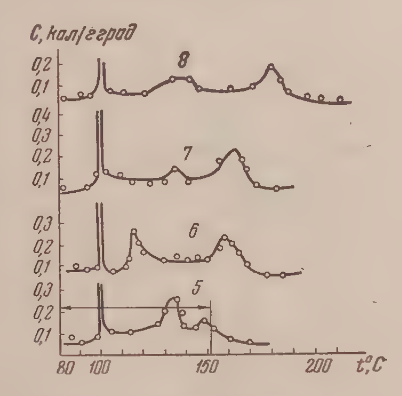


Рис. 7. Зависимость $C = C(t)$ для сплавов в пределах сечения IV: *1* — 60% Pb — 12% Sn — 28% Bi; *2* — 50% Pb — 23% Sn — 27% Bi; *3* — 43% Pb — 31% Sn — 26% Bi; *4* — 35% Pb — 40% Sn — 25% Bi; *5* — 28% Pb — 48% Sn — 24% Bi; *6* — 20% Pb — 57% Sn — 23% Bi; *7* — 15% Pb — 63% Sn — 22% Bi; *8* — 10% Pb — 69% Sn — 21% Bi

По характеру кривых $C = C(t)$ можно сделать заключение, что концентрации сплавов III соответствуют области существования перитектического четырехугольника.

Диаграмма политермического сечения III приведена на рис. 6.

На рис. 7 приведены кривые зависимости теплоемкости от температуры для восьми сплавов сечения IV.

На кривых $C = C(t)$ для сплавов IV *1* и *2* имеется по два пика, соответствующих переходу через поверхности солидуса и ликвидуса; для сплава IV *3* — три скачка (конечный, соответствующий переходу через поверх-

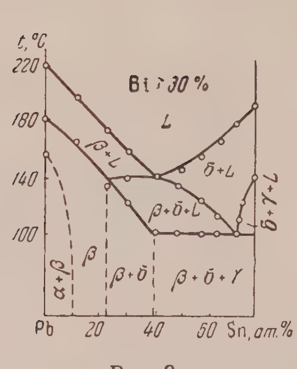
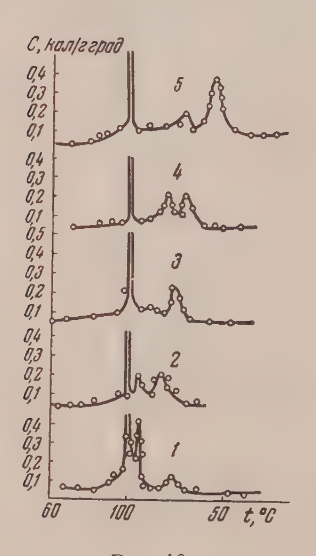


Рис. 8

Рис. 9

Рис. 8. Политермическое сечение IV

Рис. 9. Зависимость $C = C(t)$ для сплавов в границах сечения V: *1* — 44% Pb — 19% Sn — 37% Bi; *2* —30% Pb — 35% Sn— 33% Bi; *3*— 24% Pb — 43% Sn — 33% Bi; *4* — 17% Pb — 52% Sn — 31% Bi; *5* — 9% Pb— 62% Sn — 29% Bi



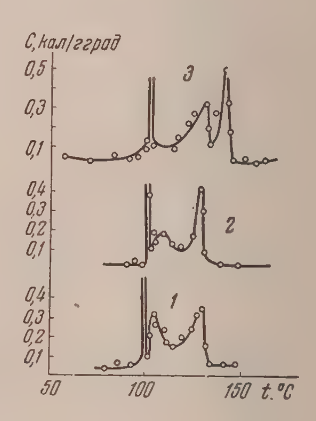


Рис. 10

Рис. 11

Рис. 10. Зависимость $C = C(t)$ для сплавов в границах сечения VI: *1* — 37,5 Pb — 16,5% Sn — 46% Bi; *2*—26% Pb —30% Sn —44% Bi; *3* — 21% Pb —37% Sn — 42% Bi; *4*— 16% Pb — 43% Sn — 41% Bi; *5* — 8% Pb — 54% Sn — 38% Bi

Рис. 11. Зависимость $C = C(t)$ для сплавов в границах сечения VII: *1* — 30% Pb — 14% Sn —56% Bi; *2* — 18% Pb — 30% Sn— 52% Bi; *3* — 6% Pb — 46% Sn — 48% Bi

ıсть солидуса, бесконечный, соответствующий переходу через плоскость ɔйной перитектики, и конечный при переходе через поверхность ликви- ɪса).

На кривой $C = C(t)$ для сплава IV *4* обнаружены два скачка: бесконеч- ıй, при 100°, соответствующий переходу через плоскость тройной эвтек- ки, и конечный, соответствующий переходу через поверхность ликвидуса.

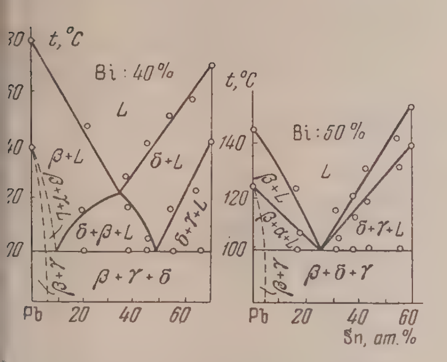


Рис. 12. Политермические сечения V и VI

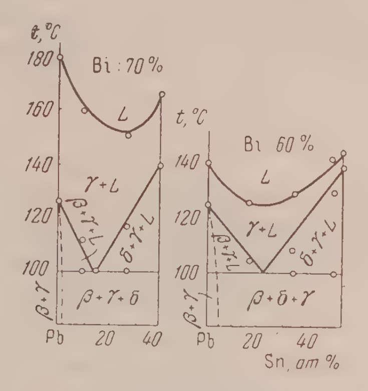


Рис. 13. Политермические сечения VII и VIII

На кривых зависимости теплоемкости от температуры для сплавов *5—8* обнаружено по три скачка (бесконечный, соответствующий пере- ду через плоскость тройной эвтектики, и два нечных, соответствующих переходу через верхности двойных эвтектик и ликвидуса).

Диаграмма сечения IV приведена на рис. 8.

Концентрации всех исследованных нами лавов сечений V и VIII принадлежат к об- сти эвтектического треугольника.

Были измерены температурные зависимости плоемкости для пяти сплавов сечения V, пя- сплавов сечения VI, трех сплавов сечения I и двух сплавов сечения VIII (рис. 9—11).

На всех кривых $C = C(t)$ имеется по три ачка, соответствующих переходу через пло- ость тройной эвтектики, поверхности двой- ıх эвтектик и поверхности ликвидуса.

Температуры скачков теплоемкости ис- льзовались для построения политермиче- их сечений, приведенных на рис. 12 и 13.

Рис. 14. Изотермическое сечение тройной диаграммы

В пределах данного сечения границы фаз были установлены по экспе- ıментальным данным о концентрационной зависимости эвтектических перитектических теплот сплавов.

По известным политермическим сечениям было построено изотермиче- ое сечение тройной диаграммы при комнатной температуре (рис. 14), торая вполне удовлетворительно согласуется с диаграммой, приведен- й в работе [7,8].

Выражаю глубокую благодарность Б. Я. Пинесу за предложенную те- у и постоянный интерес к работе, а также Я. Е. Гегузину за ценную скуссию.

Выводы

1. Проведены измерения теплот плавления и температурной зависимо сти теплоемкости в области расслоения для 48 сплавов тройной систем свинец — олово — висмут.

2. Найденные температурные зависимости теплоемкости сплавов раз личных концентраций и концентрационные зависимости теплот переход через эвтектическую и перитектическую плоскости были использованы дл построения диаграммы равновесия свинец — олово — висмут.

Поступила
7.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, **11**, 411, 1943.
2. Б. Я. Пинес, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, **14**, 64, 1943.
3. Я. Е. Гегузин и Б. Я Пинес, ДАН, **75**, 10, 1950.
4. Р. В. Бакарадзе и Б. Я. Пинес, Журн. техн. физики, **23**, 1953.
5. Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, **25**, 1228, 1951.
6. C. Sykes, Proc. Roy. Soc., **A149**, 422, 1935.
7. Р. Б. Гершман, Журн. физ. химии, **31**, 1573, 1957.
8. Teh-Hsuan, W. Hoffmann, H. Hanemann, Zeitschr. f. Metall kunde, **44**, 127, 1953.

HEAT EFFECTS DURING MELTING IN THE SYSTEM LEAD-TIN-BISMUTH

I. THE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF THE TERNARY SYSTEM LEAD-TIN-BISMUTH

R. B. Gershman *(Novosibirsk)*

Summary

Data have been presented on the heats of melting and the temperature dependence of the specific heat in the region of separation for 48 alloys of the ternary system lead-tin-bismuth.

The temperature dependence of the specific heats of alloys of different concentrations and the concentration dependence of the heats of transition through the eutectic and peritectic planes were used to construct equilibrium diagrams for the system lead-tin-bismuth.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 1

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

VII. ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ИОНОВ НА НАТРИЕВУЮ И КАЛИЕВУЮ ФУНКЦИЮ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова

Стеклянные электроды с водородной функцией получили широкое распространение в научно-исследовательской и производственной практике. ;месте с тем ряд авторов указывает на возможность получения стеклянных ;лектродов обладающих калиевой, натриевой или литиевой функцией, также электродов, обратимых по отношению к двухвалентным ионам 1—9].

Строгое экспериментальное доказательство существования стеклянных электродов, бладающих натриевой функцией, выполнено одним из авторов [10], который непосредственным сравнением натриевых амальгамных и стеклянных электродов показал, что определенной области составов растворов электроды из натриевого стекла обладают олной натриевой функцией и что один и тот же стеклянный электрод может при определенных условиях переходить от полной водородной к полной натриевой функции. Существенный интерес представляет исследование влияния состава стекла и состава раствора на переход стеклянного электрода от одной металлической функции другой и исследование этих функций в свете ионообменной теории [11]. Как с принципиальной, так и с практической точки зрения при исследовании влияния состава растворов важно изучить влияние различных катионов на натриевую функцию стеклянных электродов. Этому последнему вопросу посвящена работа М. М. Шульца и Т. М. Овчинниковой [12], которые исследовали при комнатной температуре стеклянные электроды из стекла состава: 72% SiO_2, 3% Al_2O_3, 11% Ba_2O_3, 15% Na_2O. Авторы показали, что стеклянный электрод из такого стекла сохраняет натриевую ункцию в смешанных растворах хлористого натрия с хлористым калием, барием, альцием, магнием и аммонием в определенных пределах концентраций.

В плане решения вопроса о практическом применении стеклянных электродов с натриевой функцией существенно важно изучить также влияние емпературы на эти стеклянные электроды, о чем в литературе не встречается никаких данных.

На основании изложенного выше в настоящей работе изучены следующие вопросы:

1. Влияние посторонних ионов на натриевую функцию стеклянных лектродов при разных температурах.

2. Наличие калиевой функции у стеклянных электродов из калиевых текол и влияние на калиевую функцию различных катионов при нескольких температурах.

Экспериментальная часть

Методика исследования. В целях строгого исследования термодинамических свойств натриевого стеклянного электрода ы применили гальванический элемент без переноса:

$$- Ag \underset{\varphi_1}{|} AgCl,\ \text{внутр. раствор} \underset{\varphi_2}{|} \text{стеклянная мембрана} \underset{\varphi_3}{|} \text{внешн. раствор}, AgCl \underset{\varphi_4}{|} Ag + . \quad (1)$$

Здесь φ с соответствующим индексом означает величину скачка потенциала на границе двух соприкасающихся фаз. В качестве внутреннего внешнего раствора употреблялись растворы хлорида натрия.

Если стеклянная мембрана ведет себя по отношению к обоим растворам ак натриевый стеклянный электрод во всем диапазоне концентраций рас-

2*

творов хлористого натрия, то э. д. с. нашего элемента определяется отно шением активностей растворов внутри и снаружи электрода:

$$E = \vartheta \lg \frac{a_{\text{NaCl}} \text{ (внутри электрода)}}{a'_{\text{NaCl}} \text{ (снаружи электрода)}} + \varphi_{\text{ас}}. \qquad (2$$

Рассмотрим теперь значение э. д. с. гальванического элемента с идеалı ным натриевым электродом:

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl, NaCl}\,(a') \mid \text{Na} \mid \text{NaCl}\,(a''),\ \text{AgCl} \mid \text{Ag}, \qquad (3$$

э. д. с. такого элемента, обозначаемая нами $\Delta E_{\text{р}}$, будет, очевидно, равн

$$\Delta E_{\text{р}} = 2\vartheta \lg \frac{m'_{\text{NaCl}}\, \gamma'_{\pm\text{NaCl}}}{m''_{\text{NaCl}}\, \gamma''_{\pm\text{NaCl}}}, \qquad (4$$

где m — молярность раствора, под которой мы понимаем число моле растворенного вещества на тысячу грамм растворителя, $\gamma_{\pm}$— средний коэф фициент активности электролита. Величину $\Delta E_{\text{р}}$ можно сопоставить с ве личиной разности э. д. с. ΔE, полученной для двух гальванических эле ментов (1) при различных активностях внешнего раствора и неизменно активности внутреннего раствора. Очевидно, если стеклянная мембран функционирует как натриевый электрод в некотором диапазоне концен траций, то значения $\Delta E_{\text{р}}$ и ΔE будут равны между собой. Графическо изображение ΔE как функции $\Delta E_{\text{р}}$ должно дать при этом прямую линию проходящую под углом 45° через начало координат.

Условимся, что в дальнейшем все расчеты $\Delta E_{\text{р}}$ производятся при зна чении $m' = 1$, а значение ΔE вычисляется как разность $E' - E''$, приче E' является значением э. д. с. элемента (1), у которого молярность внеш него раствора тоже равна единице. Экспериментальные прямые, получен ные для чистых растворов хлористого натрия, мы называем в дальнейше калибровочными прямыми.

Если же значения э. д. с. элемента (3) рассчитываются для случая сме шанного раствора хлорида натрия с другой солью MCl, концентрация ко торой в серии опытов остается постоянной, а измерение ΔE элемента (1 производится тоже в смешанном растворе, то

$$\Delta E_{\text{р}} = \vartheta \lg \frac{m'_{\text{NaCl}}\,(m'_{\text{NaCl}} + m_{\text{MCl}})}{m''_{\text{NaCl}}\,(m''_{\text{NaCl}} + m_{\text{MCl}})} + 2\vartheta\ 1\ \frac{\gamma'_{\pm\text{NaCl (MCl)}}}{\gamma''_{\pm\text{NaCl (MCl)}}}. \qquad (5$$

Для вычисления второго слагаемого этого уравнения мы воспользо вались методом А. В. Сторонкина и М. Д. Лагунова [13].

Если присутствующий в растворе посторонний ион не влияет на натрие вую функцию стеклянного электрода, то и здесь $\Delta E_{\text{р}} = \Delta E$ и опытная пря мая будет во всем диапазоне концентраций совпадать с калибровочной пря мой. В том случае, когда посторонний ион в той или иной степени влияе на натриевую функцию стеклянного электрода $\Delta E_{\text{р}} \neq \Delta E$, тогда опытная кривая начинает отклоняться от калибровочной прямой в той области кон центраций, где это влияние становится заметным. Величина отклонений бу дет тем больше, чем сильнее влияние постороннего иона. Степень этого влияния на натриевую функцию электрода удобно (и с точки зрения ионо обменной теории вполне обосновано) характеризовать величиной отноше ния концентраций добавленного иона и основного иона в точке, соответст вующей началу отступлений* экспериментальной кривой от калибровочной прямой.

---

* За начало отступлений принималась точка, отстоящая от прямой, по крайней мере, на 2 mV.

Измерение э. д. с. производилось по обычной компенсационной схеме с электро-
трем Комптона в качестве нуль-инструмента, с точностью до 0,5 mV.

Для измерения э. д. с. при различных температурах мы термостатировали иссле-
емый гальванический элемент, воспользовавшись для этой цели воздушным термо-
этом, в оригинальную конструкцию которого, предложенную Г. П. Авсеевичем, были
есены нами небольшие изменения. Устройство термостата показано на рис. 1. Тем-
ратура внутри кабины поддерживалась с точностью до $\pm 0{,}3°$ С и измерялась термо-
тром, погруженным в исследуемый раствор.

В работе применялись стеклянные электроды шарикового типа, изготовленные
общепринятой методике [14—16]. Сразу после изготовления электроды заполнялись
M раствором хлористого натрия. Вторым электро-
м служил, как указано в схеме (1), хлоросеребряный
ектрод (практически их было в каждом опыте два: один
внешнем, другой во внутреннем растворе). Для ра-
ты применялись только такие хлоросеребряные элек-
оды, разность потенциалов между которыми не пре-
шала 0,5 mV.

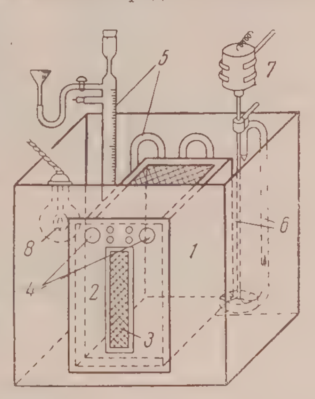


Рис. 1. Устройство термостата. 1 — кабина термостата; 2 — дверца; 3 — смотровая щель; 4 — отверстия для проводов; 5 — терморегулятор; 6 — турбинка; 7 — мотор; 8 — нагреватель

Применявшиеся в работе стеклянные элек-
оды были изготовлены из стекол, состав ко-
рых указан в табл. 1.

Каждый опыт состоял из двух частей: изме-
ния ΔE для элемента (1) в чистых растворах
лористого натрия (калибровки электрода) и
мерения ΔE в смешанных растворах.

Результаты опытов. Иссле-
ование влияния различных
атионов на натриевую функ-
ию стеклянных электродов.
ами исследовано поведение натриевых стек-
нных электродов в смешанных растворах
лористого натрия с хлоридами водорода, ка-
ия, лития, рубидия, аммония, магния и каль-
ия * при 20, 35, 60, 65° С.

Во всех опытах концентрация добавляемого хлорида была постоянной
(кроме опытов с HCl и $CaCl_2$) равной 0,1 M. Концентрация хлористого
трия изменялась в каждой серии от 2,0 или 1,0 M до 0,001 M.

Рис. 2 относится к результатам, полученным при 20° С, а рис. 3 иллюст-
рует данные опытов при 65° С (для Mg^{2+} при 50° С). Кружками обозначены
калибровочные прямые, а крестиками — опытные кривые.

Таблица 1

Состав стекол в мол. %

№ стекла	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O
1	75	3	11	11
2	71	3	11	15

Следует отметить, что калибровочные прямые практически имеют угол наклона несколько меньше чем 45°, так как ΔE обычно ниже по величине, чем $\Delta E_р$. Это связано с различной величиной утечки тока при измерениях с разными стеклянными электродами. Таким образом значения $\Delta E / \Delta E_р$ получаются для натриевых стеклянных
ектродов 0,97 — 0,98 вместо предполагаемой в идеальном случае
иницы. Из рисунков видно, что наиболее сильное влияние на натриевую
нкцию стеклянного электрода оказывает ион водорода, затем распола-
ются по убывающему влиянию ионы калия, лития, рубидия, магния,
льция. В табл. 2 обобщены данные этих опытов для 20° С.

Положение иона лития среди щелочных катионов оказывается аномаль-
ым с точки зрения влияния его на натриевую функцию стеклянного элек-
ода.

* Опыты по влиянию ионов кальция на натриевом стекле, а также опыты с калие-
м стеклом в смешанных растворах хлористого калия с хлористым барием и кальцием
полнены студенткой ЛГУ М. Ю. Гориной.

Таблица 2

Посторонний ион M^+	Последняя экспериментальная точка, лежащая на прямой $[M^+]/[Na^+]$	Отношение $[M^+]/[Na^+]$ в начале отступления	Величина отступления, в mV
H^+	1 : 50	1 : 10	8—10
K^+	1 : 10	1 : 1	1—2
Li^+	2 : 1	10 : 1	1—2
Rb^+	20 : 1,5	20 : 1	3—4
NH_4^+	20 : 1	30 : 1	1—2
Mg^{2+}	100 : 5	100 : 1	3—4
Ca^{2+}	50 : 1	—	—

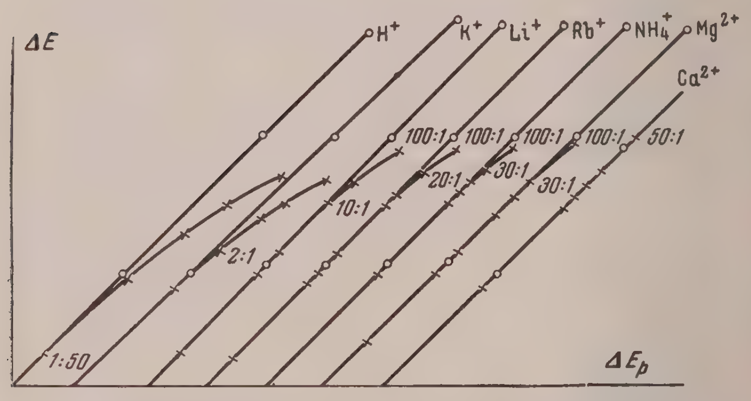


Рис. 2. Влияние различных катионов на натриевую функцию стеклянных электродов при 20°C: и 60 $c_{H^+} = 0{,}01\ M$; $c_{K^+} = c_{Li^+} = c_{NH_4^+} = c_{Rb^+} = c_{Mg^{2+}} = 0{,}1M$; $c_{Ca^{2+}} = 0{,}05M$

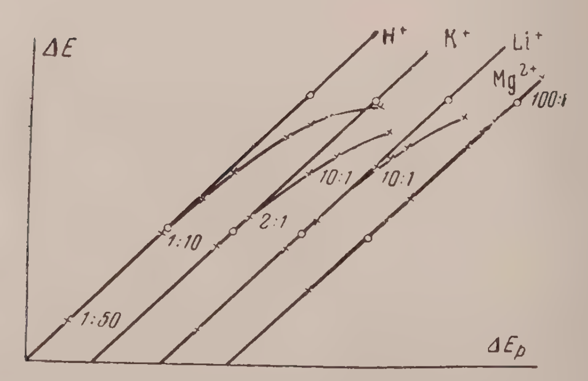


Рис. 3. Влияние различных катионов на натриевую функцию стеклянных электродов при 65° C: $c_{H^+} = 0{,}01M$; $c_{K^+} = c_{Li^+} = c_{Mg^{2+}} = 0{,}1M$

ак как ион лития обладает малым радиусом, то можно было ожидать, о он будет влиять на натриевую функцию сильнее, чем ион калия. Подобный анализ аномально малого влияния иона лития на натриевую функию с точки зрения ионообменной теории будет дан в следующей статье.

Для полуколичественной характеристики влияния температуры на атриевую функцию стеклянного электрода в чистых растворах натриеых солей можно сопоставить между собой теоретический коэффициент $= 2{,}3\ RT/F$ в уравнении для стеклянного электрода и экспериментальную еличину $\vartheta_э$*, т. е. угловой коэффициент наклона прямой $E = f(\lg a_{NaCl})$. сли температура влияет на свойства стеклянного электрода соответствено теоретическому уравнению, то $\vartheta_э = dE/d \lg a_{NaCl} = \vartheta$. Для примера привеем подобное сопоставление на нескольких электродах.

В табл. 3 указаны температура опыта, номер электрода, рассчитанное начение $\vartheta = 2{,}3\ RT/F$ для каждой температуры и, наконец, величина $_э/\vartheta$ (иначе говоря, процент выполнения натриевой функции).

Таблица 3

Температура	20° ($\vartheta = 58$)		35° ($\vartheta = 61$)		50° ($\vartheta = 64$)	
$\vartheta = \frac{RT}{F} 2{,}3$	$\vartheta_э$	$\frac{\vartheta_э}{\vartheta} \cdot 100$	$\vartheta_э$	$\frac{\vartheta_э}{\vartheta} \cdot 100$	$\vartheta_э$	$\frac{\vartheta_э}{\vartheta} \cdot 100$
текло № 2. Электрод № 1	56,4	97	60,3	98,4	63,2	98,7
текло № 2. Электрод № 2	56,1	96,5	59,8	97,9	63,0	98,2
текло № 1. Электрод № 1	55,8	96,1	60,1	98,2	63,2	98,7

опоставление экспериментальных значений $\vartheta_э$ с теоретическими для атриевого стекла показывает, что влияние температуры на разницу и $\vartheta_э$ невелико и что имеется тенденция к сближению этих величин при овышении температуры. Это связано, по-видимому, с тем, что повышение мпературы, понижая сопротивление стекла, уменьшает роль утечки тока улучшает воспроизводимость измерений.

С другой стороны, можно рассматривать влияние температуры на повеэние стеклянных электродов в смешанных растворах, т. е. проследить, ак влияет изменение температуры на начало отклонений, вызываемых тем ли иным катионом, от собственной электродной функции стекла.

Приведенные на рис. 2 и 3 экспериментальные кривые $\Delta E = f(\Delta E_p)$ озволяют сделать предварительное заключение о том, что повышение мпературы в большинстве случаев несколько увеличивает область основэй электродной функции. Чтобы дать влиянию температуры количественую оценку, мы подсчитали отклонения экспериментальной кривой от алибровочной прямой при каждой температуре и установили, что повыение температуры, действительно, несколько уменьшает отклонения кспериментальной кривой от калибровочной, т. е. расширяет область осовной электродной функции. Это можно наглядно проследить на примере пытов в смешанных растворах $NaCl + MgCl_2$: при 20° натриевые стекянные электроды дают в этих растворах небольшие отклонения, а при)° этих отклонений вовсе не наблюдается.

Исследование калиевой функции стеклянных лектродов. Состав калиевых стекол, из которых изготавливались лектроды, приведен в табл. 4 (см. стр. 24).

Гальванический элемент, применявшийся для исследования калиевых теклянных электродов, построен по схеме

$$Ag \mid \underbrace{AgCl,\ KCl\ 1{,}0\ M}_{\varphi_1\ \text{внутри электрода}\ \varphi_2} \mid \text{калиевое стекло} \mid \underbrace{KCl + MCl,\ AgCl}_{\varphi_3\ \text{снаружи электрода}\ \varphi_4} \mid Ag. \qquad (6)$$

* Значения $\vartheta_э$ определялись по формуле $\vartheta_э = \vartheta \Delta E / \Delta E_p$.

Применение гальванического элемента без переноса и наличие точных данных о коэффициентах активности хлористого калия в чистых растворах его дали возможность с достаточной строгостью проверить наличие калиевой функции у электродов из калиевых стекол № 3 и № 4.

Результаты наших опытов с калиевыми электродами в чистых растворах KCl показывают, что для данных составов стекол калиевая функция, которой обладает электрод, составляет около 94% от той теоретической функции, которой обладал бы идеальный калиевый электрод. Иными словами, тангенс угла наклона калибровочной прямой с осью абсцисс составляет в среднем 0,94 вместо теоретического значения, равного единице.

Таблица 4

Состав стекол в мол. %

№ стекла	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	K_2O
3	71	3	11	15
4	66	5	9	20

По-видимому, большие отклонения калибровочных прямых от теоретического наклона для стеклянных электродов из калиевых стекол вызываются большей величиной утечек тока, чем у натриевых стекол. Указанные составы калиевых стекол являются не очень удачными по своим техническим свойствам. Оба стекла очень тугоплавки, имеют сравнительно короткий интервал размягчения, что сильно

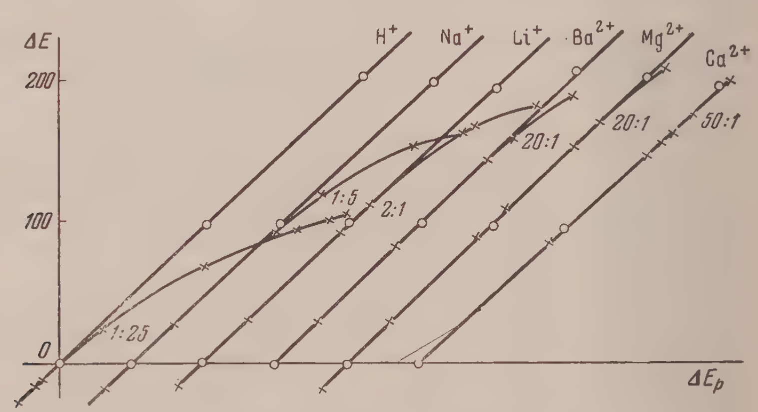


Рис. 4. Влияние различных катионов на калиевую функцию стеклянных электродов при 20° С: $c_{H^+} = 0{,}02M$; $c_{Na^+} = 0{,}01M$; $c_{Li^+} = c_{Mg^{2+}} = c_{Ba^{2+}} = 0{,}1M$; $C_{Ca^{2+}} = 0{,}05M$

затрудняет изготовление электродов. Электроды обладают большим сопротивлением и сильно поляризуются; кроме того, имеют большой и сравнительно непостоянный асимметрический потенциал.

Таблица 5

Посторонний ион	Последняя экспериментальная точка, лежащая на прямой	Отношение M^+/K^+ в начале отступления	Величина отступления в mV
H^+	1 : 50	1 : 10	15
Na^+	1 : 50	1 : 10	1—2
Li^+	1 : 5	1 : 1	1—2
Mg^{2+}	100 : 5	100 : 1	10
Ca^{2+}	50 : 1	—	—
Ba^{2+}	10 : 1	20 : 1	—

Остановимся теперь на вопросе о влиянии различных катионов на лиевую функцию стеклянных электродов. Поведение калиевых стеклян- ых электродов было исследовано в смешанных растворах хлористого ка- ия с хлоридами водорода, натрия, лития, магния, кальция и бария.

Результаты опытов с калиевыми стеклами, изображенные на рис. 4 и 5, идетельствуют о том, что и в этом случае наиболее сильно влияет на ектродную функцию калиевого стекла ион водорода, затем идут ионы атрия, лития, бария, кальция.

Для более наглядной иллюстрации указанного обстоятельства мы пред- авили ниже сводную табл. 5, построенную аналогично табл. 2.

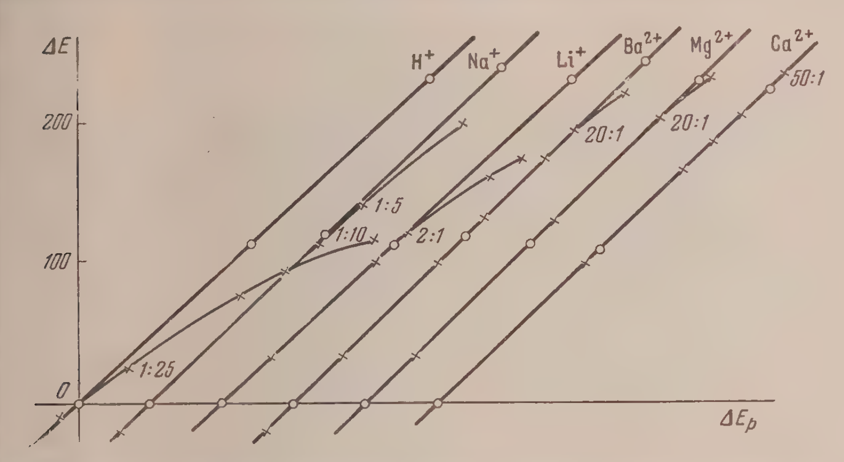


Рис. 5. Влияние различных катионов на калиевую функцию стеклянных электродов при 65° С; $c_{H^+} = 0{,}02M$; $c_{Na^+} = 0{,}01M$; $c_{Li^+} = 0{,}1\ M$; $c_{Mg^{2+}} = c_{Ba^{2+}} = 0{,}1M$; $c_{Ca^{2+}} = 0{,}05M$

Величины, указанные в табл. 5, относятся к 20° С. Повышение темпе- атуры не оказывает заметного влияния на пределы калиевой функции.

Сравнивая данные табл. 5 и табл. 2, можно заключить, что присутствие осторонних ионов значительно заметнее влияет на калиевую функцию, эм на натриевую, что, вероятно, связано с бóльшими размерами калиевого она. Так же как и в случае натриевого стекла, ион лития аномально ало влияет на калиевую функцию стеклянных электродов.

Выводы

1. Исследованы алюмоборосиликатные стекла, состав которых колебал- я в узких пределах. Эти стекла сильно отличаются от стекла ЭС-1, упот- ебляемого для изготовления стеклянных электродов с водородной функ- ией, в том отношении, что в алюмоборосиликатных стеклах водородная ункция проявляется гораздо слабее.

2. Исследование поведения стеклянных электродов из натриевых сте- ол в смешанных растворах солей показывает, что изученные нами кати- ны в определенных пределах концентраций оказывают различное влия- ие на натриевую функцию стеклянных электродов и могут быть располо- кены по уменьшению этого влияния в следующий ряд:

$$H^+ > K^+ > Li^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}.$$

3. Подтверждено с достаточной определенностью наличие калиевой ункции у стеклянных электродов из калиевых стекол в чистых растворах иевых солей.

4. Влияние посторонних катионов на калиевую функцию можно охарактеризовать следующим рядом: $H^+ > Na^+ > Li^+ > Ba^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$.

5. Изучение влияние температуры на металлическую функцию стеклянных электродов позволяет заключить, что область основной электродной функции несколько расширяется при повышении температуры, т. е что посторонние катионы с повышением температуры меньше влияют на собственную электродную функцию стекла, чем при комнатной температуре.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 6.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Horovitz, Zs. f. Phys., 105, 369, 1923.
2. H. Schiller, Ann. d. Phys., 74, 105, 1924.
3. K. Horovitz, Zs. phys. Chem., 115, 424, 1925.
4. С. И. Соколов и А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 3, 131, 1932.
5. T. Urban a. E. Steiner, Journ. Phys. Chem., 35, 3058, 1931.
6. B. Lenguel a. A. Blum, Trans. Farad. Soc., 30, 461, 1934.
7. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10,504. 513, 1937.
8. B. Lenguel a. A. Sammt, Zs. phys. Chem. (A), 181, 55, 1937.
9. H. Haugaard, Nature, 140, 66, 1936.
10. М. М. Шульц, Уч. зап. ЛГУ, 169, ОХН, Акад. наук СССР. серия хим., № 13, 80, 1953.
11. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
12. М. М. Шульц и Т. М. Овчинникова, Вестн. ЛГУ, № 2, 129, 1954.
13. А. В. Сторонкин и М. Д. Лагунов, Вестн. ЛГУ, № 11, 161, 1953.
14. Haber u. Klemenscewicz, Zs. phys. Chem., 67, 385, 1909.
15. W. S. Hughes, Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 2860, 1922; Journ. Chem. Soc., London, 491, 1928.
16. Б. П. Никольский и К. С. Евстропьев, Журн. физ. химии, 1, 729, 1930.

THE THEORY OF THE GLASS ELECTRODE

VII. THE EFFECT OF FOREIGN IONS ON THE SODIUM AND POTASSIUM FUNCTIONS OF GLASS ELECTRODES

B. P. Nikol'skiĭ, M. M. Shulz **and** ***N. V. Peshekhonova*** *(Leningrad)*

Summary

An investigation was made of alumoborosilicate glasses the composition of which varied within narrow limits. These glasses differ from the glass ES-1 used for the production of electrodes with a hydrogen function in that the former possess a hydrogen function to a much less extent.

A study of the behavior of glass electrodes made of sodium glass in solutions of mixed salts showed that for given concentration limits the cations investigated exert different effects on the sodium function of the electrodes, diminishing according to the series: $H^+ > K^+ > Li^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Mg^{++} > Ca^{++}$.

The existence of a potassium function has been confirmed for electrodes of potassium glasses in pure solutions of potassium salts.

The effect of foreign cations on the potassium function may be characterized by the following series: $H^+ > Na^+ > Li^+ > Ba^{++} > Mg^{++} > Ca^{++}$. In either cases lithium has an anomalously small effect on the electrode function proper.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 1

О ВЛИЯНИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАТРОВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ИХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ В КИСЛОТЕ

Д. И. Добычин и Н. Н. Киселева

Вопрос о связи структуры пористых стекол, получаемых обработкой щелочноборосиликатных стекол растворами кислот [1—5], с термообработкой исходных щелочноборосиликатных стекол представляет особый интерес для суждения о строении последних и о природе процессов, протекающих в них при термической обработке. С другой стороны, Л. А. Качур [6] и С. П. Ждановым [7] отмечалась вытекающая и из данных Г. П. Худа и М. Е. Нордберга [3] возможность управления структурой пористого стекла посредством изменения условий термообработки исходного стекла и его выщелачивания. В первых работах [6, 7], посвященных этому вопросу, результаты адсорбционных измерений рассматривались на основе представлений о существовании стабильной структуры стекла, пришедшего к состоянию, равновесному при данной температуре отжига.

Однако сопоставление результатов исследований аномальных изменений плотности и показателя преломления этих стекол при их термической обработке [8, 9] и теплового эффекта их взаимодействия с кислотой [10] с данными адсорбционных [6, 7], рентгеноструктурных [11] и оптических [12] исследований, а также с данными о процессах в сложных щелочноборосиликатных стеклах, связанных с вязким течением и сопровождающихся энергией активации от 50 до 150 *ккал/моль* (в среднем около 90 *ккал моль* [13—16]), свидетельствует о недостаточности такого подхода. Нами было показано [17], что радиусы пор пористого стекла, полученного выщелачиванием образцов стекла Na - 7/23*, подвергнутых длительной термообработке при 530° С, не достигают какого-либо постоянного значения, но продолжают расти по мере увеличения времени термообработки исходного стекла. Оказалось [18], что термическая обработка стекла Na-7/23 при температурах до 585° вызывает, по крайней мере, два структурных процесса: первый (более быстрый), проявляющийся в уменьшении величины радиуса и общего объема пор, и второй (медленный) вызывающий непрерывный рост радиуса пор и увеличение общего их объема до некоторого значения, зависящего от температуры. О первом (быстром) процессе было высказано предположение, что он связан с разрушением имевшихся (при наличии предварительной термообработки) областей химической неоднородности и перестройкой пространственной сетки стекла и переориентировкой химических связей, вызывающими лишь небольшие смещения элементов сетки. Напротив, медленный процесс, вызывающий непрерывный рост размера пор пористого стекла, оказался связанным с переносом вещества диффузионным процессом роста крупных борнонатриевых областей за счет исчезновения мелких, хорошо подчиняющимся кинетическому закону переконденсации [19]:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_0} + kt, \tag{1}$$

* Здесь и ниже Na - 7/23 означает 7 мол. % Na_2O, 23 мол.% B_2O_3 и 70 мол.% SiO_2.

N и N_0— число частиц в единице объема системы в момент времени и в начальный момент времени; k — константа скорости процесса, связанная с коэффициентом диффузии диффундирующих частиц, поверхностной свободной энергией, растворимостью и суммарной концентрацией переконденсирующегося компонента в системе, его молекулярным весом и молярным объемом. Считая, что структура пористого стекла в значительной степени отображает строение исходного стекла, мы вычисляли число пор (и, следовательно, число выщелоченных областей химической неоднородности) в 1 $см^3$ пористого стекла по формуле:

$$N = \frac{V_s}{\frac{4}{3}\pi r^3} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\Delta} + V_s}, \qquad (2)$$

где V_s — общий объем, r — радиус пор исследуемого пористого стекла; $\Delta = 2{,}18$ $г/см^3$ — удельный вес кварцоида (остеклованного пористого стекла), который мы считаем наиболее близким к истинному удельному

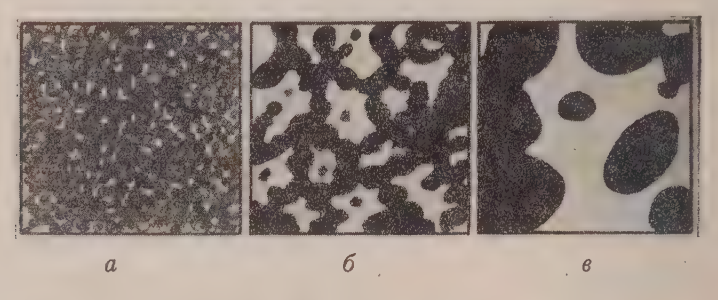


Рис. 1. Иллюстрация процесса переконденсации

весу пористого стекла. Рис. 1 служит качественной иллюстрацией протекающего процесса. Кинетическая закономерность выражена резко. Даже грубое сопоставление величин r^3 и t обнаруживает близкую к линейной зависимость среднего объема единичной поры от времени, являющуюся

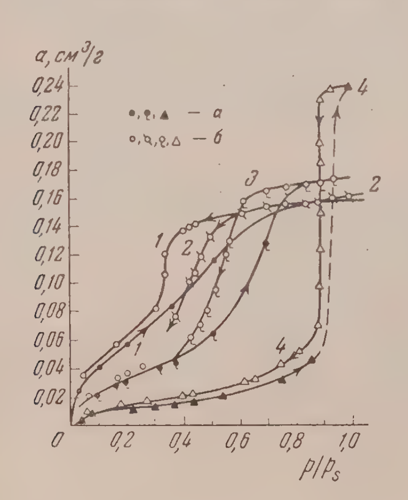


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды на пористых стеклах: *1*— исходное стекло, закалено от 850° С (А [18]); *а*— адсорбция, *б* — десорбция; *2* — стекло А выдержано $^1/_2$ часа при 530° С, *б* — десорбция; *3* — то же — 2 часа; *а* — адсорбция, *б* — десорбция; *4* — то же — 16 суток; *а* — адсорбция, *б*— десорбция

приближенной формой закона переконденсации [19]. Движущей силой его является стремление разделяющейся системы к минимуму поверхностной

ергии и потому его теоретическим пределом является полное разделе-ие стекла на две области химической неоднородности.

В табл. 1 приводятся данные, показывающие изменение радиуса r, щего объема V_s и числа пор в 1 *см*³ N в пористом стекле, а также его удель-ой поверхности S и единичного объема $1/N$ при увеличении продолжи-льности термической обработки исходного стекла Na - 7/23, предва-ительно закаленного от 850° С (тип А [18]). На рис. 2 приведены изо-рмы сорбции паров воды на некоторых из этих пористых стекол.

Таблица 1

лияние длительности термической обработки при 530°С стекла Na - 7/23, закален-ого от 850°С, на структуру пористого стекла, полученного из него выщелачиванием в 3N HCl при 50°С

t, час	0	1/2	1	2	8	24	72	169,5	313	384
V_s, $\frac{см^3}{г}$	0,160	0,161	0,171	0,175	0,196	0,200	0,224	0,231	0,231	0,241
r, Å	~8	11—12	16	17	23—24	30	45	71,5	79	85,5
S, $\frac{м^2}{г}$	221	164	125	118	83,5	79,5	65	44	33	41,5
$N\cdot10^{-18}$, $см^{-3}$	121	35,8—46,5	15,8	13,4	4,49—5,84	2,69	0,85	0,218	0,162	0,131
$\frac{1}{N_4}\cdot10^{18}$, $см^3$	0,0083	0,0215—0,028	0,0633	0,0745	0,171—0,243	0,372	1,18	4,58	6,17	7,62

Среднее значение величины кажущейся энергии активации процесса ереконденсации в интервале 485—530° С оказалось близким 90 *ккал/моль*. Интересно, что, судя по частным значениям энергии ак-ивации (рис. 3), вычисленным для участков 485—510° и 510—530° С, еличина ее в этом довольно узком интервале астет от 50 до 155 *ккал/моль*. Увеличение нергии активации при повышении температу-ы, вобще говоря, необычно, но отмечено в итературе (см. [13], стр. 92). Не рассмат-ивая полученные значения как точные, по-ядок величины кажущейся энергии актива-ии процесса переконденсации в стекле а-7/23 можно считать установленным до-таточно достоверно. В целом же, наблюда-мая картина является прямым доказатель-твом того, что кремнеземистый скелет [2] выщелачиваемые борнонатриевые области после выщелачивании — поры) предсозда-отся в стекле в процессе его термической бработки в виде двух взаимопронизывающих етчатых структур. Это означает, что стро-ние пористого стекла определяется, в основном, разделением исходного текла на области химической неоднородности, но не залечиванием пор процессе выщелачивания единой системы однородного стекла, как то читает акад. Н. В. Белов [20].

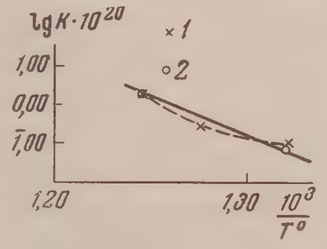


Рис. 3. График lg $K\cdot10^{20}$ — $10^3/T$ для процесса переконденсации в стекле Na - 7/23; *1* — стекло серии А закалено от 850° С; *2* — стекло серии Б заводской отжиг при падающей температуре [18]

Исходя из величины $1/N$ — единичного объема стекла, приходяще-ося на одну пору (находящуюся в пределах этого объема), можно при-лиженно оценить как ближнее расстояние между соседними порами (а), ак и линейный размер (б) выщелачиваемой области (стенка скелета), как аксимальное расстояние между соседними порами для данного образца. Так, например, для образца, выдержанного 384 часа при 530° С (радиус ор 85,5 Å), эти величины определяются, если моделировать объем $1/N$

кубом, ребро которого

$$l = \sqrt[3]{1/N} = 197 \text{ Å, как}$$

$$а = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} - 2r = 26 \text{ Å};$$

$$б = \sqrt{3}\sqrt[3]{\frac{1}{N}} - 2r = 171 \text{ Å};$$

или, моделируя объем $1/N$ октаэдром, ребро которого

$$l = \sqrt{\frac{1/N}{0{,}4714}} = 253 \text{ Å},$$

получим

$$а = \left(\frac{l}{\sqrt{2}\cdot\sqrt{3}} - r\right)2 = 30 \text{ Å};$$

$$б = l\sqrt{2} - 2r = 186 \text{ Å}.$$

Из этих оценочных подсчетов следует, что пустоты и сплошности исследованного образца пористого стекла имеют близкие линейные размеры: поры ~ 170 Å, а утолщения стенок $170 \sim 185$ Å.

Объемы их относятся, как

$$\frac{4}{3}\pi r^3 : \left(\frac{1}{N} - \frac{4}{3}\pi r^3\right) = 2{,}62\cdot 10^{-18} : (7{,}62-2{,}62)\cdot 10^{-18} = 1 : 1{,}9;$$

т. е. различаются между собой почти в два раза.

Средние линейные размеры пустот и стенок (если считать, что стенки состоят из частиц, сходных по форме с порами) относятся между собой примерно как $1 : \sqrt[3]{1{,}9} = 1 : 1{,}24$.

Около 585° С было найдено критическое значение (или узкая область) температуры, разграничивающей области термообработки стекла по свойствам получаемых из него пористых стекол. При температурах выше 585° достаточно непродолжительной термообработки исходного стекла (при 650° С — ½ часа), чтобы величина радиуса пор получаемого из него кислотным выщелачиванием пористого стекла приняла постоянное значение, не меняющееся при дальнейшем увеличении длительности, но падающее с ростом температуры термообработки исходного стекла [17, 18]. Если из стекла, термообработанного при 590° С, получается пористое стекло с порами радиусом 18—20 Å, то из стекла, закаленного от 850° С, — с порами ~ 8 Å. Согласно нашим представлениям, содержание двуокиси кремния в борнонатриевых областях химической неоднородности с температурой растет и при 585° С становится достаточным, чтобы внутри них начал строиться непрерывный кремнеземистый скелет, не разрушаемый кислотой, что и приводит к образованию пористых стекол со своеобразной двойной каркасной структурой: мелкая сетка, заполняющая крупные полости. Величина радиуса и общего объема пор пористых стекол, полученных из образцов, термообработанных при 780° С, в отличие от термообработанных при 530° С, оказалась не зависящей от условий выщелачивания в кислоте [17]. Так, было показано, что удаляемая в опытах С. П. Жданова и Е. А. Порай-Кошица щелочью из «высокотемпературного» пористого стекла мелкопористая кремнеземистая сетка не является «вторичной кремнекислотой», скоагулировавшей в порах при выщелачивании стекла в кислоте [21, 22]. В табл. 2 приводятся дополнительные данные по этому вопросу, подтверждающие нашу точку зрения (см. также табл. 3).

Независимость структуры пористых стекол, полученных из «высокотемпературных» образцов стекла, от концентрации кислоты и температуры при выщелачивании свидетельствует о том, что коагуляция кремне-

Таблица 2

Влияние условий выщелачивания на структуру пористых стекол, получаемых из исходных стекол, термообработанных при температурах выше и ниже «критической» 585 °C

Условия термообработки	Условия выщелачивания *		V_s, $\frac{см^3}{г}$	r, Å
7)° C — 5 суток и 575° C — . сутки	3 N HCl	50° C	0,214	Бидисперсен: 40 и 88 и выше
7)° C — 5 суток	3 N HCl	50° C	0,148	10—11
7)° C — 5 суток и 530° C — l сутки	0,1 N HCl	18—20° C	0,249	Бидисперсен: 100 и 200
))° C — 5 суток	0,1 N HCl	18—20° C	0,168	8—10
()° C — 1 сутки	3 N HCl	50° C	0,195	14—16
	0,1 N HCl	18—20° C	0,201	12—15
()° C — 4$^1/_2$ суток	3 N HCl	50° C	0,202	19—20
	0,1 N HCl	18—20° C	0,202	20

* Выщелачивался порошок фракции 100—150 μ.

ислоты в порах в этом случае практически не происходит, в отличие от того, что имеет место при выщелачивании образцов стекла, термообра-батывавшихся при температурах ниже 585° С. При высоких температу-рх на поверхности образцов появляется растрескивающийся слой про-дуктов кристаллизации (при 60° С, например, за 5 суток), от-стающий и легко удаляющийся механическим путем у достаточно долго термообрабатывавшихся образцов (при 620° С, например, за 10—11 суток). Стабильность величины радиуса пор у пористых стекол, полученных из стекол, термообработанных при высоких температурах (выше 585°), обеспечила достаточно близкое совпадение результатов наших измерений с данными С. П. Жданова [7], полученными на стекле другой варки (рис. 4). Напротив, кинетический характер величины радиуса пор пористого стекла, полученного вы-щелачиванием в 3 N HCl при 50° С порошков образцов стекла Na - 7/23, термообрабатывавшихся при температурах ниже 585° С, лишает физического смысла попытки сопоставления результатов измерений в этой области без идентификации термической предыстории исходного стекла. Изменением условий выщелачивания стекла, термообрабатывавшегося ниже 585°С, структуру пористого стекла можно регулировать лишь в известных пределах. Термообработка предопределяет максимальные значения размеров и общего объема пор, которые могут быть достигнуты посредством изменения условий выщелачивания.

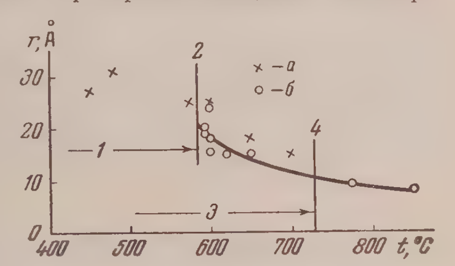


Рис. 4. Зависимость радиуса пор пористого стекла от температуры термообработки исходного стекла Na - 7/23 : *1* — область роста размеров пор; *2* — граница роста размеров пор 585° С; *3* — область опалесценции; *4*— граница опалесценции; *а* — данные С. П. Жданова [7]; *б* — наши результаты

На основании полученных результатов рост размеров областей химической неоднородности представляется процессом переконденсации, единым для всех температур ниже верхней границы опалесценции (около 7.5° С). С этой точки зрения, различие в пористой структуре продуктов выщелачивания в кислоте стекол, термообрабатывавшихся выше и ниже 585° С, как связанное с внутренним строением борнонатриевых областей, имеет подчиненный характер.

Изучение кинетики и природы процессов, протекающих в стекле Na-7/2 при его термообработке, позволяет получать пористые стекла с желаемо структурой, причем не только моно-, но и бидисперсные. Весьма эффек тивна последовательная термообработка, связанная с использование структур, созданных при температурах выше 585° С. Термообработк такого стекла при температурах ниже 585 °С быстро разрушает в течени

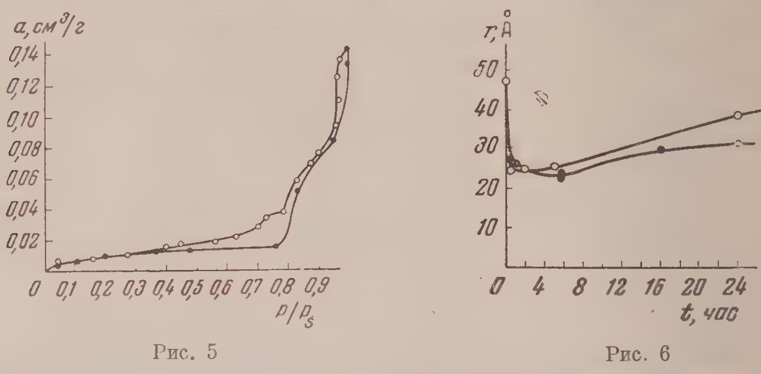


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Изотерма адсорбции воды на бидисперсном пористом стекле

Рис. 6. Начальные участки кинетических кривых изменения величины радиуса пор пористого стекла в зависимости от длительности термообработки исходного стекла Na - 7/23; ○ — при 485° С; ● — при 530° С

первого процесса мелкую сетку кремнезема внутри борнонатровых об- ластей, которые в целом, однако, не исчезают. Затем происходит образо- вание областей химической неоднородности, соответствующее этой более низкой температуре. В результате выщелачивания такого стекла в кис- лоте получается пористое стекло бидисперсной структуры. Так, из

Таблица 3

Газопроницаемость пластинок пористого стекла

Характеристика образцов: термообработка	Характеристика образцов: выщелачивание	Общий объем пор V_s, $\frac{см^3}{г}$	Преоблад. радиус пор r, Å	Объемная доля пор $r \geq 100$ Å, %	Константа газопроницаемости $\frac{см^3 \cdot мм}{см^2 \cdot мин}$
530° С — 3 суток и отжиг	3 N HCl 50° С	0,175—0,200	25—30	—	0,15—0,68
	0,1 N HCl 18—20° С	0,192—0,215	32—35	8,4—12,5	0,34—0,93
575° С — 15 суток и отжиг	3 N HCl 50° С	0,185—0,188	53—59	8,5	0,4—1,2
	0,1 N HCl 18—20° С	0,217—0,237	>200 и 18	29—36	0,16—0,61
580° С — 15 суток и отжиг	3 N HCl 50° С	0,159—0,182	41—48	—	0,44
	0,1 N HCl 18—20° С	0,21	Крупные и 15—17	20	0,17—0,3
$V_{усоч}$ № 7930	Пересчет данных Ф. А. Шверца [23]				0,144
Широкопористое стекло		0,600—0,857	Около 1000	До 95,8	30—70

стекла Na - 7/23, выдержанного 2 недели при 650° С и 3 суток при 530° С, выщелачиванием в 3 N HCl при 50° С в виде порошка фракции 100—150 μ было получено пористое стекло с общим объемом пор 0,140 см³/г, удельной поверхностью 24,8 м²/г и бидисперсной структурой: большая часть пор с радиусами > 300 Å и дополнительно около 35 Å (см. также табл. 2). Объемная доля пор с радиусами от 100 Å и выше у этого стекла равна 47%. Изотерма адсорбции воды на нем изображена на рис. 5. На

...и видны две гистерезисные петли, отвечающие двум группам пор раз... ...го размера. Термообработка ниже 585° С стекла, предварительно вы...жанного при температуре выше 585°С, действует на него подобно ...еобразному «проявителю»: неразрушавшаяся кислотой мелкоячеистая ...ка, заполнявшая крупные борнонатриевые области, исчезает. Ранее ...по показано, как термообработка при 485—530° С стекла, термообра...анного до того при падающей температуре (стекло Б [18]), сперва раз...пает имевшуюся сетку борнонатриевых областей. Быстрое уменьше... r в течение первого (быстрого) процесса иллюстрируется рис. 6. ...одный процесс происходит и здесь, ...в основном в пределах борнонатрие...х областей. Затем трехсуточная термо...аботка при 530° С вызывает ...азование пор радиусом порядка ...—40 Å, близких к тем, которые ...кно было бы ожидать согласно на...м результатам (см. табл. 1 и [18]). ...уждавшиеся данные (наши и других ...оров) относятся к случаю выщела...вания стекла в виде порошка. Ослож...ния, возникающие при переходе к ...ошному стеклу, являются предме...и отдельного рассмотрения. Однако ...кно сообщить, что использование ...оженных результатов помогло нам ...работать способ приготовления пла...н из пористого стекла с газопро...цаемостью, более чем на два порядка ...вышающей таковую у обычных по...тых стекол (табл. 3).

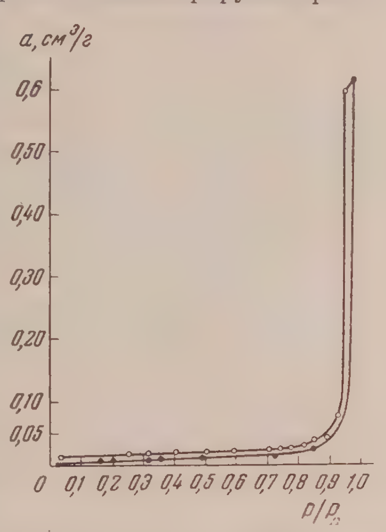


Рис. 7. Изотерма адсорбции воды на широкопористом стекле

Разработанное нами широкопористое ...кло обладает константой газопро...цаемости порядка 30—70 $\frac{см^3 \cdot мм}{см^2 \cdot мин \cdot атм}$ и выше, в то время как у обычного ...копористого стекла ее величина колеблется от 0,15 до 0,7 $\frac{см^3 \cdot мм}{см^2 \cdot мин \cdot атм}$. ...отерма адсорбции воды на широкопористом стекле приведена на рис. 7.

Выводы

1. Путем адсорбционного исследования пористых стекол обнаружено, ... при термообработке стекла Na-7/23 в нем протекают, по крайней ...ее, два процесса.

2. Первый обнаруживается на стеклах, предварительно термообрабо...анных ниже 730 °С, вызывает уменьшение общего объема и радиуса пор ...ыстро завершается. Предположительно трактуется, как переориенти...ка химических связей.

3. Второй проявляется в непрерывном увеличении размеров борнат...вых областей и является переконденсацией.

4. Около 585° С обнаружена «критическая» температура (или узкая ее ...асть) выше которой, согласно трактовке, внутри борнонатриевых облас...й строится непрерывная кремнеземная сетка, не разрушающаяся при ...щелачивании в кислоте.

5. Полученные результаты позволяют получать пористые стекла с же...мой структурой.

Поступила
9.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гребенщиков и Т. А. Фаворская, Труды ГОИ, 7, № 72, 193
2. И. В. Гребенщиков, Материалы совещания по стеклообразному состо нию, Л., 1939.
3. H. P. Hood, M. E. Nordberg, Glass Industry, 21, 482, 1940.
4. И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, Журн. общ. химии, 12, 56 1942.
5. О. С. Молчанова, Диссертация, Л., 1943.
6. Л. А. Качур, Диссертация, Л., 1946.
7. С. П. Жданов, Диссертация, Л., 1949.
8. О. С. Молчанова и М. В. Серебрякова, Труды ГОИ, 23, № 141, 1953.
9. Л. А. Пафомова, Труды ГОИ, вып. 145, 201, 1956.
10. О. С. Молчанова и Л. А. Пафомова, Труды ГОИ, 23, № 141, 13, 195
11. Е. А. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 195, 1951.
12. Д. И. Левин, С. П. Жданов и Е. А. Порай-Кошиц, Изв. АН ССС ОХН, № 3, 287, 1956.
13. В. А. Флоринская, Труды ГОИ, 19, № 131, 1950.
14. Б. А. Поспелов, Диссертация, Л., 1944.
15. N. W. Taylor, P. S. Dear, Journ. Amer. Ceram. Soc., 20, 296, 1937.
16. N. W. Taylor, Journ. Amer. Ceram. Soc., 21, 85, 1938.
17. Д. П. Добычин, Труды Совещания по строению стекла, Л., 1953., Изд- АН СССР, 1955, стр. 176.
18. Д. П. Добычин и Н. Н. Киселева, ДАН, 113, 372, 1957.
19. О. М. Тодес, Диссертация, М., 1944; Проблемы кинетики и катализа 7, 13 1949; Колл. журн., 15, 391, 1953.
20. Н. В. Белов, Труды Совещания по строению стекла Л., 1953, Изд-во АН ССС 1955, 344.
21. Е. А. Порай-Кошиц, С. П. Жданов и Д. И. Левин, Изв. АН ССС ОХН, № 3, 395, 1955.
22. С. П. Жданов, Труды Совещания по строению стекла, Л., 1953, Изд-во А СССР, 1955, стр. 162.
23. F. A. Schwertz, Journ. Amer. Ceram. Soc., 32, 390, 1949.

THE EFFECT OF THE THERMAL TREATMENT OF SODIUM BOROSILICATE GLASSES ON THE POROUS STRUCTURE OF THEIR RESULTANTS FROM ACID LEACHING

***D. P. Dobychin* and *N. N. Kiseleva* (Leningrad)**

Summary

Thermal transitions in the anomalous sodium borosilicate glass Na-7/23 have bee investigated at temperatures below the opalescence limit (730°) by adsorption studi of the porous glass structure. At least two processes have been shown to take place duri the thermal treatment. The first and more rapid one is associated with a reorientati of the chemical bonds and insignificant shifts of the lattice (network) elements of t rotational type, whereas the second, slower one, with mass diffusion transport in t glasses.

A critical temperature (or narrow temperature region) has been revealed at abo 585° C.

At all temperatures below 730° the opalescence of the glass increases with increas duration of the heat treatment. No break was observed in the course of the growth opalescence in the region of the critical temperature 585° C.

The temperature limit near 585° C is regarded as the temperature at which the si cic acid content in the sodium borate regions of the chemical heterogeneity becomes s ficient for the formation of a silica skeleton within these regions that does not desinte rate on leaching in the acid. Acid leaching of the Na-7/23 glass heat treated at temper tures between 590 and 730° C. leads to the formation of a double skeleton structure, whe large regions separated from each other by big walls are filled in the interior with a fi silica network.

The rate of the second (slow) process of continua pore radius growth of the poro glass, due to the thermal treatment of the original glass at temperatures below 585° follows the recondensation equation, i. e. the continual growth of large regions at t expense of the small ones.

)ПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ ФАЗ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПО МЕТОДУ ИНДИФФЕРЕНТНОГО КОМПОНЕНТА

В. Ф. Бойко

Определение состава сложных соединений в тонкодисперсных много-)мпонентных системах представляет весьма трудную задачу. Причинами затруднений, возникающих при исследовании тонкодисперсных фаз яв-ляются в первую очередь невозможность выделения их в чистом виде из истемы без изменения состава; значительная сорбционная способность по :ношению к другим компонентам системы; способность удерживать боль-ие количества воды. Вследствие этого методы прямого химического ана-лиза для большинства тонкодисперсных фаз оказываются неприменимыми.

Методы физико-химического анализа, позволяющие определить состав вердой фазы без выделения ее в чистом виде из системы, также во многих лучаях не дают правильных результатов. Между тем преодоление указан-ых затруднений имело бы большое значение, например, при решении та-ого спорного в химии вопроса, каким является вопрос о составе многих сновных солей слабых кислот (борной, цианистоводородной, сероводород-ой, фосфорной), надкислот, перекисей и др., а также при исследовании та-их практически важных объектов, какими являются почва, цемент, кау-ук, целлюлоза, белки и т. п.

Обоснование метода индифферентного компонента. оскольку изменение состояния тонкодисперсных фаз всегда отражается на измеримых войствах системы, то, очевидно, диаграмма состав — свойство для исследования тонко-исперсных систем является недостаточной; для характеристики этих систем необхо-има диаграмма состав — состояние — свойство.

Следовательно, устранение препятствий для распространения методов физико-имического анализа на тонкодисперсные системы сводится к тому, чтобы найти спо-об внешнего выражения состояния тонкодисперсной фазы на данное время.

Определяющими факторами состояния тонкодисперсной фазы являются степень исперсности и степень упорядоченности отдельных скоплений молекул. Трудность змерения этих величин препятствует непосредственному их использованию для ха-актеристики состояния и построения необходимой диаграммы.

Изменение факторов, определяющих состояние тонкодисперсной фазы, неизбежно олжно отразиться на ее сорбционной способности. Из этого вытекает, что сорбцион-ую способность можно использовать для характеристики состояния тонкодисперсной азы.

Внешним выражением сорбционной способности может служить величина прак-ически предельной адсорбции данного, известного компонента, достигнутая на по-ерхности раздела твердое тело — жидкость. Эта величина и может фигурировать на иаграмме состав — состояние — свойство.

П. Т. Данильченко [1, 2] использовал сорбционную способность твердой фазы ля исследования тонкодисперсных бинарных систем «окисел — вода». Определяя со-ержание стехиометрически связанной воды в коллоидных гидратах окислов, I. Т. Данильченко показал, что задача может быть успешно решена введением в систему ретьего компонента, адсорбирующегося твердой фазой.

П. Т. Данильченко и Г. Б. Фридман [3] произвели попытку распространить метод а более сложные системы. Однако, как показано нами ниже, распространение метода ретьего компонента на более сложные системы встречает затруднения. При наличии жидкой фазе системы нескольких компонентов, способных адсорбироваться твердой разой, положительная адсорбция одного из компонентов вызывает отрицательную ад-орбцию других.

Поскольку адсорбция других компонентов остается (меняется только ее знак), введение в систему индифферентного компонента в этом случае не достигает цели. Тем не менее существует возможность обойти указанные затруднения.

Блокирование поверхности твердой фазы с успехом можно осуществить, если удалить из жидкой фазы все компоненты, кроме воды. Возникающая при введении в систему индифферентного компонента отрицательная адсорбция воды не препятствует ее количественному определению, поскольку содержание стехиометрически связанной воды не определяется в ходе анализа, а вычисляется по разности, вычитанием из 100 суммы процентного содержания всех остальных компонентов системы.

Таким образом в описанном ниже варианте метод применим только для исследования твердых фаз, практически не растворимых в воде. Это обстоятельство не очень значительно ограничивает применимость метода, поскольку в подавляющем большинстве случаев приходится иметь дело с тонкодисперсными фазами, обладающими незначительной растворимостью, которую практически можно не принимать во внимание.

Сущность метода индифферентного компонента. В систему, состоящую из трех и более компонентов, вводится еще один компонент известного состава — индифферентный компонент. Он не должен образовывать химических соединений или твердых растворов ни с одним компонентом системы, а может только сорбироваться твердой фазой.

Назначение индифферентного компонента состоит в том, чтобы снять с поверхности твердой фазы адсорбционный слой других компонентов системы, образовать на этой поверхности свой адсорбционный слой предельной концентрации и тем самым блокировать поверхность твердой фазы по отношению к другим компонентам системы. Для достижения полной блокады индифферентный компонент необходимо взять в таком количестве, чтобы дальнейшее увеличение его концентрации в жидкой фазе не изменяло бы величины адсорбции.

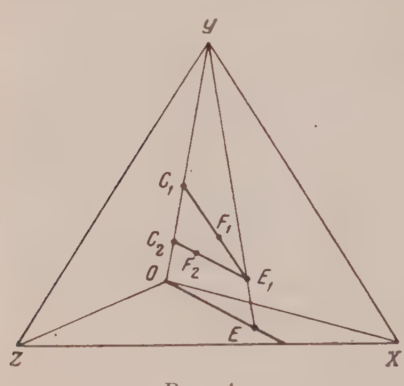


Рис. 1

В качестве индифферентного компонента могут быть взяты различные вещества как электролиты, так и неэлектролиты.

Препарат, взятый для исследования, должен быть предварительно хорошо промыт раствором индифферентного компонента с целью вытеснения из адсорбционного слоя других компонентов системы и удаления этих компонентов из жидкой фазы. После промывания препарат делится на кусочки и помещается в приготовленные пробы растворов индифферентного компонента, где и выдерживается некоторое время для установления сорбционного равновесия. Должно быть приготовлено минимум две пробы с различной концентрацией индифферентного компонента. Адсорбционное равновесие по нашим данным наступает уже через 2—3 часа. Однако для большей уверенности рекомендуется выдерживать пробы на протяжении суток, несколько раз хорошо взбалтывая.

После установления сорбционного равновесия пробы подвергают анализу по методу Шрейнемакерса [4]. Для этого из каждой пробы берут навески одновременно жидкой фазы и остатка, т. е. твердой фазы вместе с приставшей к ней частью жидкой фазы. В навесках жидких фаз определяют процентное содержание индифферентного компонента, а в навесках остатков — содержание всех компонентов, кроме воды.

Содержание первого компонента — воды — вычисляют по разности, вычитая из 100 сумму процентного содержания всех найденных в системе компонентов. По данным анализа производят построение диаграммы состав — состояние — концентрация. Для четырехкомпонентных систем пространственная диаграмма будет представлять собой прямоугольный тетраэдр (рис. 1).

Построение диаграммы в системе прямоугольных координат более удобно, так как оно позволяет получать результат, непосредственно при нанесении данных анализа на миллиметровую бумагу.

На рис. 1 точка O соответствует 100% воды, точка X — 100% второго компонента, точка y — 100% индифферентного (третьего), а точка Z — 100% четвертого компонента. Точки C_1 и C_2 находятся на ребре тетраэдра Oy и выражают процентное содержание индифферентного компонента в жидкой фазе первой и второй пробы. Точки F_1 и F_2 выражают состав остатков и находятся внутри тетраэдра.

Через точки состава жидких фаз и остатков проводятся прямые состава остатков [4]. Если исследуемая твердая фаза представляет собой химическое соединение, состоящее из трех компонентов, и на его поверхности достигнута величина предельной адсорбции индифферентного компонента, то прямые состава остатков пересекутся в одной общей точке E_1. Координаты точки E_1, лежащей внутри тетраэдра, выражают состав соединения вместе с адсорбционным слоем индифферентного компонента. Ордината точки E_1 показывает величину практически предельной адсорбции индифферентного компонента.

Для того чтобы графическим способом найти состав исследуемой твердой фазы без а·орбционного слоя из точки y, отвечающей 100% индифферентного компонента, ч)ез точку E_1 проводят прямую до пересечения ее с гранью OXZ в точке E. Координ(ты точки E (x, y, z) выражают истинный состав исследуемой тонкодисперсной фазы, г поверхности которой находится адсорбированный слой индифферентного компо-ента.

Обоснованность таких построений для определения координат точки E, отвечаю-й составу исследуемой твердой фазы, вытекает из графического способа метода треть-е) компонента [2]. Практически пользуются не пространственными изображениями, іх проекциями на горизонтальную и вертикальную плоскости. Для построения такой иаграммы (рис. 2) на верхнюю ее часть — плоскость треугольника OXy — наносят тчки, выражающие содержание индифферентного компонента в жидкой фазе (C_1 іC_2), и точки, выражающие содержание второго и индифферентного компонентов в ос-тке (F_1' и F_2'). Через точки C_1, F_1', а также C_2, F_2 проводят прямые состава остатков і пересечения их между собой в точке E_1. Координаты точки E_1 показывают содержание торого компонента в исследуемой твердой фазе и содержание индифферентного кмпонента, т. е. величину практически предельной адсорбции.

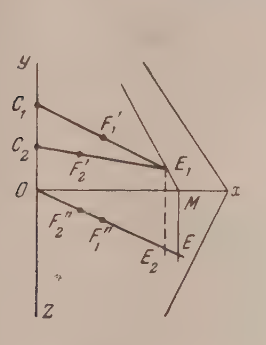




Рис. 2.

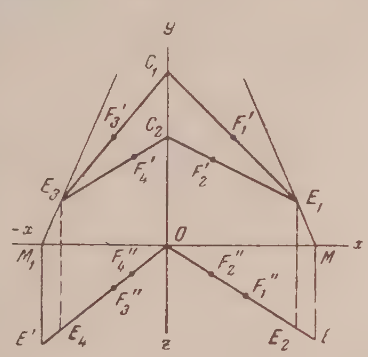


Рис. 3.

На нижнюю часть диаграммы, плоскость треугольника OXZ наносят точки, выра-ающие содержание второго и четвертого компонентов в остатке (F_1'' и F_2''). Содержание тих компонентов в жидкой фазе равно нулю, так как твердая фаза практически нерас-ворима в воде.

Точки F_1'' и F_2'' лежат на одной прямой, проведенной из начала координат (точки O). з точки E_1 проводим прямую, параллельно оси ординат до пересечения ее с прямой, роведенной из точки O через точки F_1'' и F_2'', в точке E_2. Координаты точки E_2 показы-ют содержание второго и четвертого компонентов, входящих в состав твердой фазы.

Для нахождения истинного состава твердой фазы графическим способом из точки , овечающей 100% индифферентного компонента, через точку E_1 проводят прямую о пересечения ее с осью абсцисс (OX) в точке M. Из точки M опускают перпендикуляр о пересечения его с прямой, проведенной из точки O через точки F''_1 и F''_2 в точке E. ахождением координат точки E и решается задача определения состава тонкодисперс-ой твердой фазы в четырехкомпонентной системе.

В пятикомпонентных системах диаграмма дополняется горизонтальной осью —XO), проведенной влево от начала координат (точки O) рис. 3.

Точки, выражающие содержание индифферентного и пятого компонента F_3' и F_4', ткладываются в верхней левой части диаграммы, а точки, выражающие содержание етвертого и пятого компонентов F_3'' и F_4'' — в нижней ее части. Остальные построения роизводятся таким же путем, как и в правой части диаграммы.

При исследовании шести- и семикомпонентных систем построение диаграммы по-азано на рис. 4. В этом случае точки, выражающие содержание индифферентного и шестого (F_5' и F_6') индифферентного и седьмого компонентов (F_7' и F_8'), наносятся соот-етственно в правой или в обеих нижних частях диаграммы, а содержание индифферент-ого компонента в жидкой фазе откладывается не только на ординате Oy, но и на ап-ликате ($-Oy$). Состав тонкодисперсной твердой фазы определяется: в четырехкомпо-ентных системах — положением одной точки (E), в пятикомпонентных — положением вух точек (E и E'), в шестикомпонентных — трех (E, E' и E'') и в семикомпонентных истемах — положением четырех точек (E, E', E'' и E'''). Кроме графического способа, остав исследуемой твердой фазы может быть также вычислен путем совместного реше-ния системы уравнений пучка прямых, проходящих через две данные точки и пересе-ающихся в третьей общей точке в пространстве — в точке состава соединения:

Уравнение первой прямой

$$\frac{x}{x_2} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1} = \ldots = \frac{n - n_1}{n_2 - n_1}.$$

Уравнение второй прямой

$$\frac{x}{x_2'} = \frac{y - y_1'}{y_2' - y_1'} = \frac{z - z_1'}{z_2' - z_1'} = \ldots = \frac{n - n_1'}{n_2' - n_1'}$$

где x, y, z, ..., n — процентное содержание второго, третьего, четвертого и т. д. комп нентов, входящих в состав исследуемой твердой фазы; y_1 и y_1', z_1 и z_1', ..., n_1 и n_1'— пр центное; сод ржание соответственно третьего, четвертого и т. д. компонентов в жидк

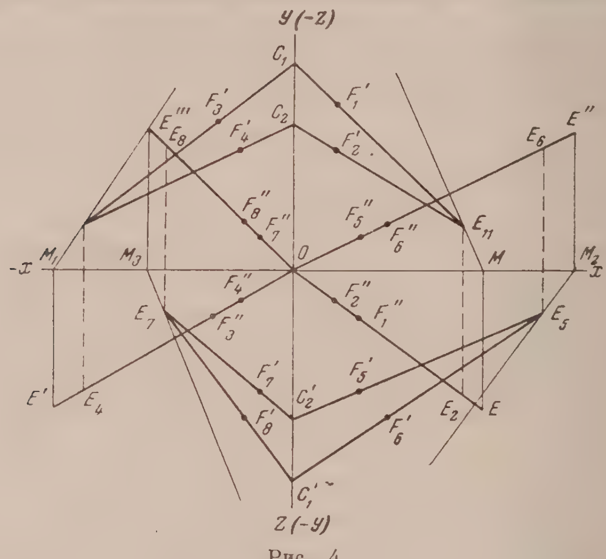


Рис. 4

фазе первой и второй пробы; x_2 и x_2', y_2 и y_2', z_2 и z_2', ..., n_2 и n_2'— процентное содержан второго, третьего, четвертого и т. д. компонентов в остатках обеих проб.

Содержание первого компонента (H_2O) находится по разности:

$$H_2O\% = 100 - (x + y + z + \ldots + n).$$

Второй способ определения состава твердой фазы дает более точные результат так как при этом исключаются ошибки графических построений, однако он требу довольно длительных вычислений и не обладает наглядностью.

Экспериментальная часть

В качестве объекта для проверки метода была взята гидроокись железа, получе ная осаждением из 3% раствора 10% аммиаком при 20° С. Этот препарат предста лял собой коллоидно-дисперсную твердую фазу, обладающую значительной сорбцио ной способностью. Мы взяли для исследования аморфную гидроокись железа еще потому, что на ней проверялся метод четвертого компонента в работе [3].

На приведенной ими диаграмме, построенной по данным анализа системы Fe_2O_3- H_2O — $NaCl$ — $CaCl_2$, показано, что четвертый (индифферентный) компонент, пр введении его в систему, снимает с поверхности твердой фазы адсорбционный слой др гих компонентов, не вызывая при этом отрицательной адсорбции этих компоненто

Этот вывод находится в противоречии с нашими данными. Однако он вызыва сомнение уже потому, что приведенная упомянутыми авторами диаграмма систем Fe_2O_3 — H_2O — $NaCl$ — $CaCl_2$ не соответствует данным анализа [3]. Для уточнени этого вопроса и необходимо было воспроизведение опыта.

Полученный указанным выше путем осадок гидроокиси железа промывался водо до удаления ионов хлора и затем исследовался по методу третьего компонента [1, 2 В качестве третьего компонента был взят хлористый натрий.

Данные исследования приведены в табл. 1.

По данным анализа построена диаграмма (рис. 5), где по вертикальн оси откладывалось содержание третьего компонента NaCl, а по гор

Таблица 1

Данные анализа системы Fe_2O_3—H_2O—NaCl

Жидкая фаза NaCl, %	Остаток		
	NaCl, %	Fe_2O_3, %	
20,36	11,87	38,83	Величина практически предельной адсорбции 0,88%
15,41	9,20	38,07	
10,18	6,08	39,24	
5,24	3,41	37,46	

нтальной — содержание Fe_2O_3 в процентах. По диаграмме прямые става остатков пересекаются в одной точке (E_1), лежащей на прямой става гидрата $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Вычисленное по формулам [1] содержание e_2O_3 и H_2O также подтверждает, что состав исследуемой твердой фазы оответствует формуле $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ или FeOOH. Найдено: Fe_2O_3 — 89,9% H_2O — 10,1%. Величина пре- ельной адсорбции NaCl равна 88%.

Такие же данные о составе саждeнной гидроокиси железа олучены другими авторами [5, 6].

Система Fe_2O_3 — H_2O— NaCl— aCl_2. Препарат осажденной гидроокиси елеза после установления его состава омещался в растворы NaCl различных онцентраций. Через две недели в эти робы добавлялся концентрированный аствор $CaCl_2$ с целью вытеснения хло- истым кальцием хлористого натрия из дсорбционного слоя. Раствор хлорис- ого кальция добавлялся по расчету, в аждую пробу разное количество. Про- ы выдерживались на протяжении двух есяцев для установления сорбционного авновесия, после чего подвергались нализу. Для анализа из каждой пробы дновременно брались навески жидкой азы и остатка. В навесках жидких аз определялось процентное содержа- ние кальция и хлора, в навесках остат- ков — содержание железа, кальция и лора. Железо и хлор определялись ве- совыми методами. Кальций — перман- анатометрически.

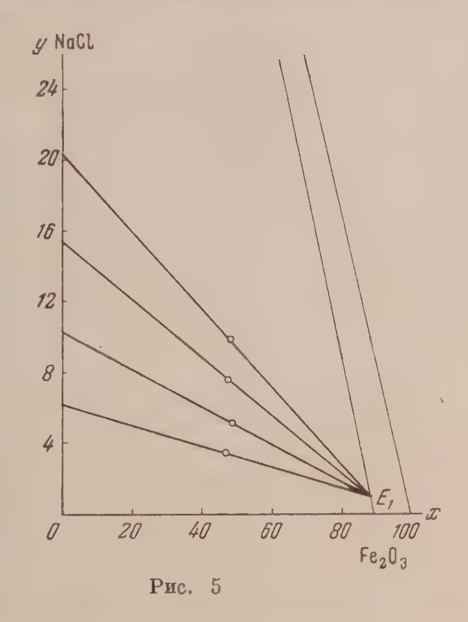


Рис. 5

Найденное содержание хлора рассчитывалось на эквивалентное количество каль- ция, а избыток его пересчитывался на хлорид натрия. Железо рассчитывалось на Fe_2O_3. В определении содержания железа в жидкой фазе не было необходимости, так как ранее было установлено, что растворимость FeOOH в воде столь незначительна, что ее в данном случае можно не принимать во внимание.

Данные анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные анализа системы Fe_2O_3—H_2O—NaCl—$CaCl_2$

Жидкая фаза		Остаток		
NaCl, %	$CaCl_2$, %	NaCl, %	$CaCl_2$, %	Fe_2O_3, %
2,74	4,27	1,41	3,62	33,06
5,62	8,86	2,90	6,97	32,78
6,59	10,41	3,60	7,99	31,90
7,42	11,76	4,11	8,81	32,25
8,39	13,23	4,94	9,92	30,78

По данным анализа построена диаграмма (рис. 5)

На верхнюю часть диаграммы, плоскость *oxz* нанесены точки, выра жающие содержание Fe_2O_3 и $CaCl_2$ в жидких фазах и в остатках. На ниж нюю часть — плоскость *oxz* нанесены точки, соответствующие содержа нию Fe_2O_3 и NaCl в жидкой фазе и в остатке каждой пробы. Через точк состава жидких фаз и остатков проведены прямые состава остатков. Эт прямые пересекаются в одной точке как в верхней части диаграммы (E_1 так и в нижней ее части (E_2).

Обсуждение результатов

Диаграмма, изображенная на рис. 6, показывает, что в системе Fe_2O_3- H_2O — NaCl — $CaCl_2$ хлористый кальций полностью вытесняет хлори натрия из адсорбционного слоя и создает на поверхности твердой фаз

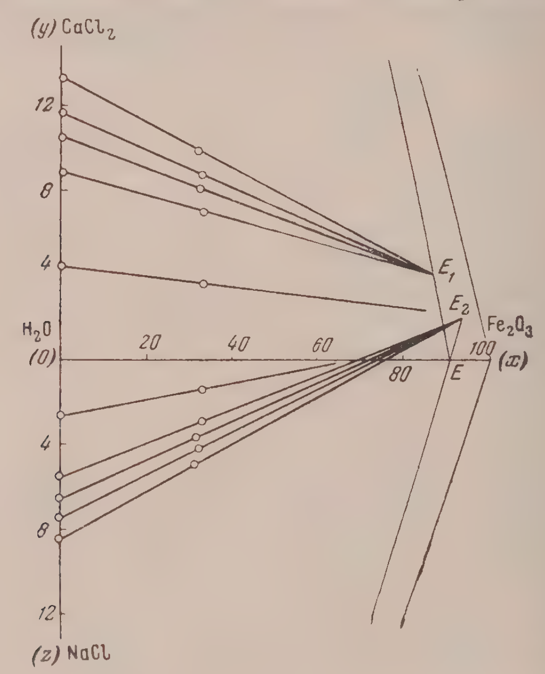


Рис. 6

свой адсорбционный слой предельной концентрации. Величина практиче ски предельной адсорбции $CaCl_2$ (ордината *y*) равна 3,9%. Исключени составляет проба 1, где вследствие малой концентрации хлористого кальци в жидкой фазе величина предельной адсорбции не достигается.

Общая точка пересечения прямых состава остатков в нижней части диа граммы находится за пределами треугольника *oxz*, что свидетельствуе о наличии отрицательной адсорбции у хлористого натрия. Величина это адсорбции равна — 2,01%. При исследовании тройной системы Fe_2O_3— H_2O — NaCl с этой же твердой фазой хлористый натрий, как показывае диаграмма (рис. 5), адсорбировался положительно: величина его адсорб ции составляла 0,88%. Очевидно, что отрицательная адсорбция хлористог натрия возникла в результате вытеснения его из адсорбционног слоя хлористым кальцием.

Из этого вытекает, что если бы в исследуемой системе хлористый натри входил стехиометрически в состав твердой фазы, то при определении ег

сдержания мы допустили бы ошибку, так как не смогли бы учесть велиины его отрицательной адсорбции.

Следовательно, поскольку нам приходится брать для анализа твердую фзу в виде остатка, т. е. вместе с частью равновесного раствора, то при личии в жидкой фазе других компонентов системы, кроме индифферентго и воды, мы получим неправильные данные анализа о содержании зих компонентов в твердой фазе. Построенная по этим данным плоскостя диаграмма не будет представлять собой проекций пространственного изображения исследуемой системы. Ошибочность выводов П. Т. Данильэнко и Г. Б. Фридмана [3] и состоит в том, что эти выводы основаны на аграмме, которая в действительности не была получена при исследоваи системы $Fe_2O_3 — H_2O — NaCl — CaCl_2$.

Представленную на рис. 6 фигуру можно рассматривать как две самосоятельные диаграммы трех компонентных систем: $Fe_2O_3—H_2O—CaCl_2$— рхний треугольник и $Fe_2O_3 — H_2O — NaCl$ — нижний треугольник. и два треугольника имеют общий катет — *ox*.

В системе $Fe_2O_3 — H_2O — CaCl_2$ твердой фазой является соединение, стоящее из двух компонентов (Fe_2O_3 и H_2O), положительно адсорбирующе третий компонент $CaCl_2$.

В системе $Fe_2O_3 — H_2O — NaCl$ твердой фазой является это же соединие, но адсорбирующее отрицательно третий компонент NaCl.

Для нахождения состава соединения по методу третьего компонента [1, 2], к в одной системе, так и в другой, из точки, отвечающей 100% третьего мпонента ($CaCl_2$ и NaCl), через точки пересечения прямых состава остатов (E_1, и E_2) проводим прямые до пересечения их с противоположной ороной треугольника (катетом *ox*). Положение точки пересечения *E* будет выражать истинный состав соединения $Fe_2O_3 — H_2O$.

На рис. 6 видно, что точка *E* является точкой пересечения прямых, проденных из вершин треугольника, отвечающих 100% третьего компонента противолежащим катетом *ox* — для обеих систем $Fe_2O_3 — H_2O — CaCl_2$ $Fe_2O_3 — H_2O — NaCl$.

Вычисленный по формулам [1] состав исследуемой твердой фазы подерждает результат, полученный графически. В системе $Fe_2O_3 — H_2O —$ aCl_2 найдено: содержание Fe_2O_3 — 89,75%; H_2O — 10,25%. В системе $e_2O_3 — H_2O — NaCl$ содержание Fe_2O_3 — 89,6% и содержание H_2O —),31%. Этот состав отвечает формуле соединения $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, т. е. твердой азой в системе является моногидрат окиси железа.

Таким образом, результаты исследования системы $Fe_2O_3 — H_2O — NaCl —$ aCl_2 подтверждают указанные выше положения и свидетельствуют о том, о метод индифферентного компонента успешно может быть применен при пределении состава тонкодисперсных твердых фаз в многокомпонентных истемах.

Применение метода для исследования четырех компонентных систем ами показано на примерах определения состава оксихлоридов железа цинка [7, 8].

Выводы

1. Задача определения химического состава сложных соединений в тонкоисперсных многокомпонентных системах может быть успешно решена ведением в систему индифферентного компонента, адсорбирующегося сследуемой тонкодисперсной фазой.

2. Показан способ построения диаграмм состав — состояние — свойство ля четырех-, пяти-, шести- и семикомпонентных систем.

3. На примере исследования системы $Fe_2O_3 — H_2O — NaCl — CaCl_2$ твердой фазой — моногидратом окиси железа ($Fe_2O_3 — H_2O$) показано, о при наличии в системе нескольких компонентов, способных адсорбироаться твердой фазой, положительная адсорбция одного из них вызывает трицательную адсорбцию других компонентов.

4. Метод индифферентного компонента открывает возможности для оп ределения состава коллоидно-дисперсных фаз и может быть успешно при менен в тех случаях, когда другие методы анализа не дают положительны результатов.

К преимуществам метода следует отнести также то, что его применени не требует специального оборудования и дорогостоящих реактивов.

Кубанский сельскохозяйственный институт
Краснодар

Поступила
31.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Т. Данильченко, Журн. аналит. химии, 2, 300, 1947.
2. П. Т. Данильченко, Изв. Крымск. пед. ин-та, 12, 5, 1947.
3. П. Т. Данильченко и Г. Б. Фридман, Колл. журн., 10, 7, 1948.
4. F. Schreinemakers, Zs. phys. Chem., 59, 641, 1907.
5. П. Т. Данильченко и М. И. Булыгина, Изв. Крымск. пед. ин-та, 13 73, 1948.
6. П. С. Мелешко, Изв. Крымск. пед. ин-та, 13, 113, 1948.
7. В. Ф. Бойко, Журн. общ. химии, 25, 1250, 1955.
8. В. Ф. Бойко, Журн. неорг. имии, 2, 422, 1957.

DETERMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF FINELY DISPERSE SOLID PHASES IN MULTICOMPONENT SYSTEMS BY THE INDIFFERENT COMPONENT METHOD

V. F. Boiko *(Krasnodar)*

Summary

The problem of determining the chemical composition of complex compounds i finely disperse multicomponent systems may be successfully solved by the addition t the system of an indifferent component that is adsorbed by the finely disperse phas being investigated.

A method of plotting composition-aggregate state-property diagrams for four, fiv and seven component systems has been demonstrated.

It has been shown with the system Fe_2O_3—H_2O—NaCl—$CaCl_2$ as example, the so lid phase being iron oxide monohydrate ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), that in the presence of severa components in the system capable of adsorption on the solid phase the positive adsorp tion of one of them causes the negative adsorption of the others.

The indifferent component method opens up the possibility of determining the com position of colloidal disperse phases and may be successfully employed in cases whe other methods of analysis do not yield positive results.

Another advantage of the method is that it does not require, special equipement nor expensive reagents.

АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. I

И. В. Смирнова, К. В. Топчиева и Л. П. Милькова

Для установления механизма превращений индивидуальных алкиларо-тических углеводородов на гетерогенных катализаторах практической обходимостью является выяснение элементарного каталитического акта. Поэтому, в таких процессах наряду с кинетическими исследованиями важ-м моментом становится изучение адсорбции исходных веществ и про-ктов реакции в условиях, близких к каталитическим [1, 2]. Установление сорбционных закономерностей алкилароматических углеводородов имеет щественное значение также для их хроматографического разделения.

Нашей лабораторией проводится серия работ по адсорбции из растворов на про-шленных катализаторах ряда алкилароматических углеводородов. Для некоторых них (изопропилбензол, аллилбензол) уже исследовались каталитические превраще-я [3—5], как в паровой, так и в жидкой фазах, и предложен механизм процесса. угие алкилароматические углеводороды, имеющие непредельную связь в боковой пи (пропенилбензол, изопропенилбензол), изучены нами для выяснения связи их сорбируемости с каталитической активностью, поскольку они входят как промежу-чные продукты в предлагаемые схемы каталитических превращений [5]. Адсорбция речисленных углеводородов сравнивается нами с адсорбцией пропилбензола, имею-го подобное строение и то же число углеродных атомов в молекуле.

В этой статье мы рассмотрим вопрос о влиянии на адсорбцию из раство-в двойной сопряженной связи в боковой цепи ароматического кольца примере изопропилбензола и изопропенилбензола, адсорбирующихся промышленных катализаторах.

В литературе нет работ по адсорбции на промышленных катализаторах аромати-ских углеводородов, содержащих двойную связь в боковой цепи. Данные же по хро-тографическому разделению подобных углеводородов не могут быть использованы я трактовки взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом, ибо в них сутствуют структурные характеристики наполнителей колонок.

Известно, что повышенная реакционная способность непредельной связи проявл-ется и при адсорбции. Многочисленными работами [6—11] установлена последователь-сть избирательной адсорбции на силикагелях различных классов углеводородов: оматические > олефины > нафтены > парафины.

В этом ряду олефины расположены после ароматических углеводородов, опережая адсорбируемости нафтены и парафины. Однако если на силикагелях бензол адсор-руется сильнее циклогексена [9, 11], то переход к алюмосиликатным катализаторам, к показала К. В. Топчиева [12], меняет адсорбционную картину. При адсорбции ров циклогексена на алюмосиликатных катализаторах разного состава обнаружена лее плотная упаковка молекул циклогексена в монослое по сравнению с бензолом жидким циклогексеном при той же температуре, объясненная автором различной иентацией молекул бензола и циклогексена. В то время как молекулы бензола в этих ловиях адсорбированы плоско, молекулы циклогексена ориентируются двойной язью к поверхности катализатора. На основании этого и необратимости изотерм сорбции паров циклогексена автором высказано предположение о хемосорбции по-еднего на исследованных катализаторах, представляющее несомненный интерес для тализа. Таким образом появление одной двойной связи в молекуле углеводо-рда, адсорбирующегося на катализаторах, вносит свои особенности в адсорбционный оцесс.

Нами исследовано влияние непредельной связи в боковой цепи аромати-еского кольца на примере адсорбции из растворов изопропилбензола и зопропенилбензола.

Изопропилбензол (кумол) квалификации «чистый», тщательно высушенный, разгонялся на ректификационной колонке, эффективностью 70 теоретических тарелок. Изопропенилбензол (α-метилстирол) был получен по методике, разработанной в нашей лаборатории [5]. Растворителями были выбраны *н*-гептан и четыреххлористый углерод. Эталонный *н*-гептан после перегонки над металлическим натрием разгонялся на колонке в 70 теоретических тарелок и хранился над прокаленным силикагелем. Очищенный от CS_2 четыреххлористый углерод после высушивания был подвергнут перегонке. Константы полученных углеводородов и растворителей приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Т. кип. при 760 *мм* рт. ст. °C		d_4^{20}		n_D^{20}	
	Опыт	Лит.	Опыт	Лит.	Опыт	Лит.
Изопропилбензол	152,4—152,5	152,39 [13]	0,8614	0,8618 [13]	1,4914	1,4915 [13]
Изопропенилбензол	52 при 6 *мм* рт. ст.	60—61 [14] при 17 *мм* рт. ст.	0,9109	0,9085 [14] 21° C	1,5378	1,533 [14] 21° C
н-Гептан	98,5	98,43 [13]	0,6837	0,6837 [13]	1,3879	1,3877 [13]
Четыреххлористый углерод	76,3	76,71 [15]	1,5930	1,5924 [16]	1,4604	1,4604 [15]

В качестве адсорбентов нами использовались промышленные катализаторы: алюмосиликатный типа Гудри и черенковая окись алюминия, прокаленные при 500° C.

Удельные поверхности катализаторов, вычисленные по БЭТ [17], даны в табл. 2. Катализатор взвешивался в стеклянных ампулках, куда затем калиброванной пипеткой наливался раствор известной концентрации. Запаянные ампулки встряхивались в термостате при температуре опыта до достижения адсорбционного равновесия. Измерение адсорбции производилось при 20° C интерферометрически по изменению концентрации между исходным и равновесным растворами. Для выбранной кюветы точность составляла 2 *ммоль/л*.

Изученные нами системы являются неограниченно смешивающимися жидкостями. Ввиду большой разницы в показателях преломления исследуемых углеводородов и растворителей для измерения всего интервала концентраций от $c = 0$ до $c_s = 1/V_m$ [22], где V_m — молярный объем углеводорода, при помощи приготовленных стандартных растворов приходилось строить для каждой пары углеводород — растворитель по нескольку калибровочных кривых.

Таблица 2

Катализатор	*S м²/г*		
	Адсорбируемое вещество		
	Азот	Метиловый спирт	Бензол
Гудри	240 [18]	—	240*
Черенковая окись алюминия	293 **	250	—

* Эта величина пересчитана нами из работы [19], принимая по позднейшим данным ω_0 бензола за 40 Å² [20, 21], вместо 32,6 Å².

** Изотерма снята К. Г. Красильниковым.

Было получено три серии калибровочных кривых: для системы изопропилбензол — четыреххлористый углерод в интервале концентраций от 0 до $c_s = 7167$ *ммоль/л* — 5 кривых; для системы изопропилбензол — *н*-гептан в интервале концентраций от 0 до 6800 *ммоль/л* — 11 калибровочных кривых; система изопропенилбензол — *н*-гептан $c_s 1/V_m = 7708$ *ммоль/л* исследовалась в области концентраций от 0 до 2550 *ммоль/л*, для этого интервала было построено 5 калибровочных кривых.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции изопропилбензола из четыреххлористого углерода и *н*-гептана на катализаторе Гудри. Изотермы *1* и *2*

[пре]дставляют собою адсорбцию, как избыток адсорбируемого вещества x [в о]бъеме поверхностного слоя. Для неограниченно смешивающихся жидко[сте]й [23] полное содержание адсорбированного из раствора вещества

$$a = x + V_a c,$$

[где] V_a— адсорбционный объем, c — объемная концентрация, a — пред[ста]влено изотермой *3*, рассчитанной из изотермы *2*.

Из рис. 1 видно, что изотермы имеют нормальный вид для неограничен[но] растворимых жидкостей, т. е. достигают максимума при заполнении [мон]ослоя, а затем линейно падают, доходя до концентрации исследуемого

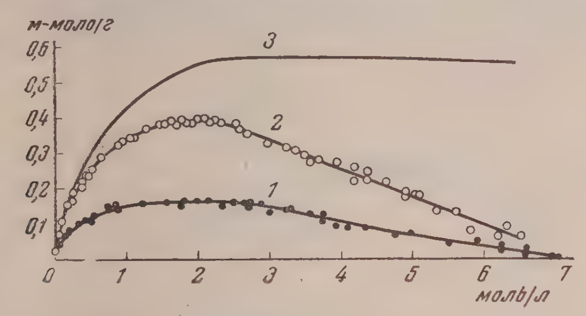


Рис. 1. Изотермы адсорбции изопропилбензола на катализаторе Гудри при 20° С: *1* — из растворов в CCl_4; *2* — из растворов в *н*-гептане; *3* — полное содержание адсорбированного из *н*-гептана изопропилбензола

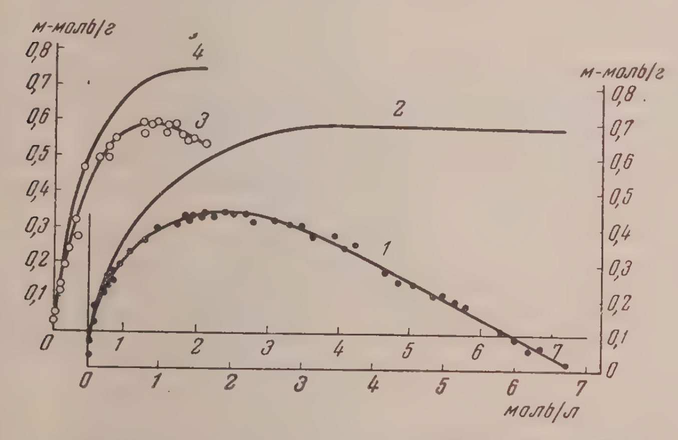


Рис. 2. Изотермы адсорбции изопропилбензола при 20° С *1*— опытные данные; *2*—полное содержание и изопропенилбензола; *3* — опытные данные; *4* — полное содержание из растворов в *н*-гептане, на окиси алюминия

[угл]еводорода, близкой $c_s = 1/V_m$. Максимальная адсорбция на катализа[тор]е Гудри в случае обоих растворителей (изотермы *1* и *2*) наблюдалась [в о]дном и том же интервале концентраций — около 2000 *ммоль/л*. Однако [есл]и при адсорбции изопропилбензола из растворов в четыреххлористом [угл]ероде величина ее составляла 0,16 *ммоль/г*, то при адсорбции из раство[ро]в в *н*-гептане максимальная адсорбция возросла в 2,5 раза и составила [0],9 *ммоль/г*. На окиси алюминия адсорбция изопропилбензола из раство[ро]в в *н*-гептане (рис. 2, кривая *1*) была в 4 раза больше, чем из четыреххло[ри]стого углерода. Следовательно, использованные растворители по-разно[му] влияли на избирательную адсорбцию изопропилбензола на промышлен[ны]х катализаторах. Изопропилбензол как представитель ароматических

углеводородов, имел гораздо большую адсорбционную способность, че парафиновый углеводород *н*-гептан. Поэтому *н*-гептан не оказывал значи тельного влияния на адсорбцию изопропилбензола. Конкурирующая с изо пропилбензолом адсорбируемость четыреххлористого углерода объяс няется, по-видимому, химическими свойствами поверхности исследованны катализаторов, обладающей большим адсорбционным потенциалом к СС [24]. Поэтому для дальнейшей работы в качестве растворителя был выбра *н*-гептан.

На основании величины удельной поверхности катализатора Гудр (табл. 2) была вычислена абсолютная изотерма адсорбции изопропилбен зола, изображенная на рис. 3 (кривая *1*), и молекулярная константа ω_0 – площадка, занимаемая молекулой изопропилбензола в плотном моносло

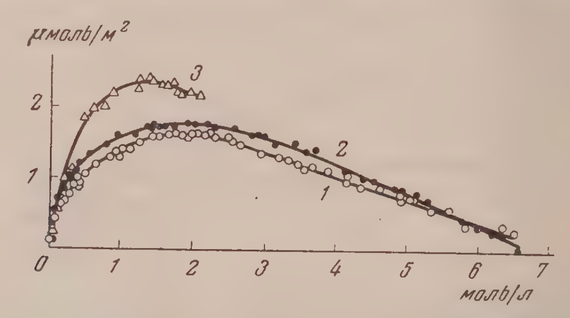


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции изопропилбензола при 20° С: *1* — на катализаторе Гудри; *2* — на окиси алюминия и *3* — изопропенилбензола на окиси алюминия из растворов в *н*-гептане

Она оказалась равной 70 Å² (табл. 3). По наклону линейных ветвей ад сорбционных изотерм были вычислены толщина $\tau = -\partial\Gamma/\partial c$ и объе адсорбционного слоя $V_a = -\partial x/\partial c$ [23, 25]. Величина $\tau = 3{,}4$ Å близк к теоретически вычисленной толщине бензольного кольца, равной 3,7 [26]. Следовательно, молекулы изопропилбензола ориентированы плоско параллельно поверхности катализатора.

Представленная на рис. 2 опытная изотерма адсорбции изопропилбен зола из растворов в *н*-гептане на окиси алюминия и величина удельной по верхности этого катализатора, определенная по метиловому спирту (табл. 2 дали возможность рассчитать для этой системы абсолютную изотерм (рис. 3, кривая *2*) и значения ω_0, τ и V_a, которые приведены в табл. 3.

Таблица 3

Исследуемая система	τ, Å	ω_0, Å²	V_a, см³/г	$a_{макс}$ ммоль/г	$\Gamma_{макс}$ μ моль/м²
Изопропилбензол — *н*-гептан на катализаторе Гудри	3,4	70	0,08	0,57	1,60
Изопропилбензол — *н*-гептан на окиси алюминия	3,9	60	0,10	0,69	1,75
Изопропенилбензол — *н*-гептан на окиси алюминия	3,8	56	0,10	0,74	2,37

Изотермы изопропенилбензола снимались только на окиси алюмини (кривые *3* на рис. 2 и 3), поскольку было обнаружено, что на катализато Гудри при 20°С происходила полимеризация изопропенилбензола с обр зованием смеси полимеров*. Интересно отметить, что ранее наблюдала

* Подробно образование полимеров описано в работе [5]. Инфракрасные спект были сняты Е. Г. Трещовой.

полимеризация олефинов на силикагеле [10] при комнатной температуре. Молекулярные константы изопропенилбензола приведены в табл. 3.

Анализ данных табл. 3 показывает, что толщина монослоя адсорбированных на окиси алюминия изопропилбензола и изопропенилбензола близка к толщине бензольного кольца.

Очевидно, молекулы обоих углеводородов расположены одинаково, т. е. параллельно поверхности окиси алюминия. Таким образом появление двойной сопряженной связи в боковой цепи ароматического кольца в изученных условиях не влияет на ориентацию молекул алкилароматического углеводорода в плотном монослое.

На рис. 4 сопоставлены абсолютные адсорбционные изотермы изопропилбензола и изопропенилбензола на окиси алюминия, причем для сравнения по оси абсцисс отложена относительная концентрация c/c_s. Из сравнения

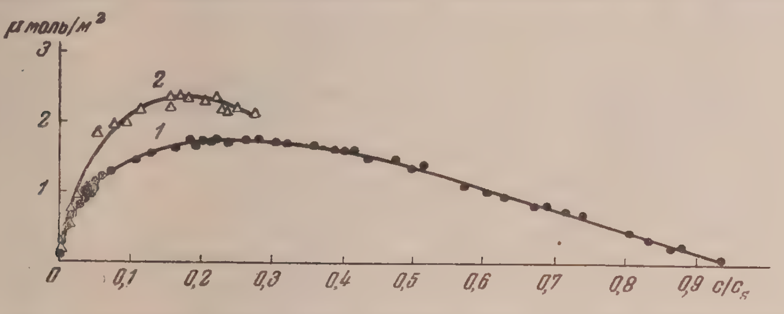


Рис. 4. Абсолютные изотермы адсорбции при 20° С: *1* — изопропилбензола и *2* — изопропенилбензола из растворов в *н*-гептане на окиси алюминия

изотерм видно, что адсорбция изопропенилбензола на окиси алюминия значительно больше, чем адсорбция изопропилбензола. Для изопропенилбензола максимум адсорбции смещен в сторону меньших концентраций от $c/c_s = 0{,}275$ до $c/c_s = 0{,}175$. Согласно теории молекулярной адсорбции [7, 28] концентрация преимущественно адсорбирующегося компонента, соответствующая максимальной адсорбции

$$c_{x=x_{\text{макс}}} = [(e^{-\Delta/2kT} + 1)\ \ V_m]^{-1},$$

где V_m — молярный объем преимущественно адсорбирующегося вещества; $-\Delta$ — адсорбционный потенциал; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

Поскольку молярный объем изопропенилбензола ($V_m = 129{,}7$ *см³/моль*) меньше, чем молярный объем изопропилбензола ($V_m = 139{,}5$ *см³/моль*) при 20° С, то смещение максимума изотермы адсорбции в сторону меньших концентраций при переходе от изопропилбензола к изопропенилбензолу не может быть объяснено изменением V_m. Очевидно, такое смещение могло произойти только в результате изменения адсорбционного потенциала. Следовательно, сдвиг максимума адсорбционной изотермы изопропенилбензола в сторону меньших концентраций указывает на увеличение адсорбционного потенциала молекулы изопропенилбензола за счет двойной сопряженной связи. Об этом также свидетельствует изменение молекулярной константы от $\omega_0 = 60$ Å² для изопропилбензола до $\omega_0 = 56$ Å² для изопропенилбензола.

Выводы

1. Исследована адсорбция изопропилбензола из растворов в *н*-гептане и четыреххлористом углероде и изопропенилбензола из растворов в *н*-гептане на промышленных катализаторах Гудри и черенковой окиси алюминия при 20°С. Изотермы адсорбции проходят через максимум и пересекают

ось концентраций в точке, близкой к $c_s = 1/V_m$. Вплоть до концентраций соответствующих максимуму, адсорбция остается мономолекулярной

2. Показано, что избирательная адсорбция изопропилбензола из смесей с $н$-гептаном значительно выше, чем из смесей с четыреххлористым углеродом.

3. Установлено, что молекулы исследованных алкилароматических углеводородов при адсорбции из растворов в $н$-гептане ориентированы плоскостью бензольного кольца параллельно поверхности катализаторов

4. Появление двойной сопряженной связи в боковой цепи ароматического кольца при переходе от изопропилбензола к изопропенилбензолу значительно увеличивает адсорбционный потенциал.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин и И. В. Смирнова. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд-во МГУ, 1955, стр. 22
2. И. В. Смирнова, К. В. Топчиева и В. С. Юнгман, Журн. физ. химии, **31**, 1337, 1957.
3. C. L. Thomas, J. Hoekstra, a. J. T. Pinkston, Journ. Amer. Chem Soc., **66**, 1694, 1944.
4. А. П. Баллод и К. В. Топчиева, Усп. химии, **20**, 161, 1951.
5. А. И. Плетюшкина, Диссертация, МГУ, 1956.
6. Б. А. Тарасов, Азерб. нефт. хоз-во, **1**, 47, 1926.
7. B. J. Mair, A. F. Forziati, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., **32**, 151, 1944.
8. B. J. Mair, A. L. Gaboriault a. F. D. Rossini, Ind. Eng. Chem., **39**, 1072 1947.
9. G. Spengler, K. Krenkler, Erdöl und Kohle, **3**, 120, 1950.
10. D. F. Fink, R. W. Lewis a. F. T. Weiss, Anal. Chem., **22**, 850, 1950.
11. Е. А. Михайлова и Б. А. Казанский, Исследования в области хроматографии, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 155.
12. К. В. Топчиева, Журн. физ. химии, **27**, 411, 1953.
13. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел, 1953.
14. M. Tiffeneau, Ann. Ch., **10**, 157, 1907.
15. H. G. Grimm, Phys. Chem. [A], **140**, 326, 1929.
16. H. Grunert, Zs. anorg. Chem., **164**, 257, 1927.
17. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, 1, ИИЛ., М., 1948, стр. 213.
18. В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, **82**, 277, 1952.
19. А. В. Топчиев и А. П. Баллод, ДАН, **90**, 1051, 1953.
20. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН, **92**, 361, 1953.
21. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, ДАН, **100**, 107, 1955.
22. В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ-хим. анализа АН СССР, **21**, 14, 1950.
23. А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, Acta Phys. chim. URSS, **21**, 539, 1946.
24. М. М. Сенявин, Усп. химии, **18**, 183, 1949.
25. А. В. Киселев, ДАН, **61**, 657, 1948.
26. Л. Полинг, Природа химической связи, 1947, стр. 189.
27. В. К. Семенченко, Колл. журн., 9, 125, 1947.
28. О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова и К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, **22**, 107, 1948.

THE ADSORPTION OF ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS FROM SOLUTION BY INDUSTRIAL CATALYSTS

***I. V. Smirnova*, *K. V. Topchieva* and *L. P. Mil'kova* (*Moscow*)**

Summary

A study has been made of the adsorption of isopropylbenzene and isopropenylbenzene from n-heptane solutions by the industrial Houdry and aluminum oxide catalysts at 20° C.

In the presence of a conjugate double bond in the side chain the adsorption potential grows considerably and the molecular constant w_0 changes from 60 Å for isopropylbenzene to 56 Å for isopropenylbenzene although the molecular orientation with the plane of the benzene ring parallel to the surface is preserved.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 1

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ МЕТАНОЛА НА ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЕЙ И КВАРЦЕ

Л. Н. Соболева и *А. В. Киселев*

Близость строения молекул метанола и воды позволяет ожидать много щего в адсорбционных свойствах этих веществ. Поскольку это проявляет- даже при адсорбции на графитированной саже [1], когда основную роль ают дисперсионные взаимодействия, то в случае адсорбции на поверх- ти кремнекислоты, когда основную роль играют взаимодействия куло- ского и донорно-акцепторного типа [2], это сходство должно проя- ться в еще большей степени. В связи с этим мы должны ожидать, как ля адсорбции воды, большей чувствительности адсорбции метанола к пени покрытия поверхности кремнезема гидроксилами, а для макси- льно гидратированной поверхности — стехиометрического соответствия ичин емкости монослоя метанола и воды.

Благодаря малой роли дисперсионных взаимодействий, адсорбция па- в метанола на гидратированной поверхности силикагелей должна быть ю чувствительна к сужению пор силикагеля, хотя и в несколько боль- й степени, чем адсорбция паров воды [3], в силу значительно большего лекулярного объема метанола. В отдельных работах нашей лаборатории учены результаты, подтверждающие эти предположения. Так, площади занимаемые при адсорбции из паров в завершенном монослое молеку- ми воды [3] и метанола [4], близки. Так как собственные площади этих лекул различаются почти вдвое, то этот факт указывает на близость ме- низма адсорбции обеих молекул на гидратированной поверхности емнезема. Далее Л. Н. Соболевой [5] было показано, что дегидратация ликагеля резко снижает адсорбцию паров метанола в мономолекуляр- й области. К такому же результату приводят опыты С. П. Жданова [6]. конец, в работах по определению абсолютных изотерм и дифференциаль- х теплот адсорбции паров метанола на кварце и силикагелях [4, 7—9] ло показано, что сужение пор до 30 Å практически не изменяет величин сорбции и теплот адсорбции в мономолекулярной области*. Мы ожидали]], однако, что при дальнейшем сужении пор дисперсионные взаимодей- вия молекулы метанола, особенно группы CH_3, с соседними частицами, об- зующими крупнопористый скелет силикагеля [10—13], приведут к иска- нию изотермы, к отклонению ее формы от формы абсолютной изотермы я крупнопористых силикагелей. Так как адсорбция паров метанола роко применяется для определения удельной поверхности силикагелей алюмосиликатных катализаторов [4], то представляло интерес подроб- е исследование этого явления.

В настоящей работе произведено сопоставление изотерм адсорбции па- в метанола на 12 образцах кремнезема различной пористости с целью уточ- ния абсолютной изотермы адсорбции для крупнопористых образцов, поставления ее с асболютной изотермой адсорбции паров воды и установ- ния размеров пор, при которых становится заметным искажение изотер- ы адсорбции метанола.

* В этих работах был применен тонкопористый силикагель А, диаметр пор ко- рого был оценен в 20 Å без поправки на толщину адсорбционного слоя [4], что соответствующей поправкой дает около 30 Å.

Образцы кремнезема и результаты измерений

Изотерма адсорбции паров метанола на молотом кварце с гидратированной поверностью уже была изучена в работе [7]. Далее были применены 11 силикагелей разлиного происхождения и различной структуры, как широко-, так и тонкопористобразцы № 2, 4, 5, 6, 7 и 8 эталонного ряда силикагелей [12], образцы КСК-1 и КСМ-применённые в работе [14], а также Т, КСК-4 и С-684, примененные в работах [1 16]. Для образцов эталонного ряда КСК-1 и КСМ-1 изотермы адсорбции паров менола в этой работе были вновь сняты на примененной ранее установке с весами Ма Бэна — Бакра [17]. Изотермы снимались лишь в адсорбционной области (до отностельного давления пара $p/p_s = 0{,}4$), что позволило получить большую точность измрения величин адсорбции за счет увеличения веса силикагелей (чего нельзя сделат снимая на этой весовой установке изотермы также и в области капиллярной конденсаци в особенности для крупнопористых образцов, благодаря значительному увеличени их веса при высоких p/p_s).

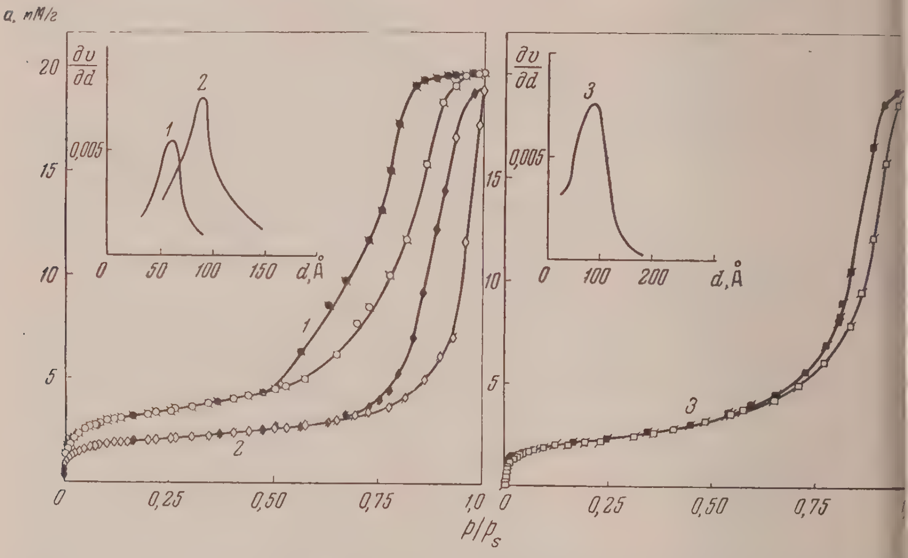


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метанола на образцах: *1* — С-684; *2* — КСК-4; *3* — Т, полученные в работах [15, 16]. Здесь и далее черные точки — десорбция. Наверху — кривые распределения объема пор по диаметрам

Изотермы адсорбции паров метанола на остальных трех образцах были получен в нашей лаборатории в дипломных работах студентов В. В. Платовой [15] (образе Т*) и Т. А. Овсоян [16] (образцы КСК-4 и С-684 *).

Все примененные силикагели характеризуются весьма однородной пористостью за исключением силикагеля Т, который был менее однороден. Наряду с порами, размеры горл [11] которых были близки к 100 Å, он содержал также заметное количеств и значительно более тонких пор. Структурные характеристики образцов приведены в таблице (стр. 51). Для образцов силикагелей эталонного ряда эти характеристики взяты и работы [12], для КСК-1 и КСМ-1 из работы [14]. Для образцов С-684, КСК-4 и Т он были определены из изотерм, построенных по данным работ [15, 16]. Эти изотерм приведены на рис. 1.

Перед измерениями адсорбции силикагели промывались водой и откачивались пр температуре около 280° С. При этом поверхность их дегидратировалась лишь в незначительной степени [3].

Общий вид изотерм адсорбции паров метанола для кварца и все 11 образцов силикагелей в интервале p/p_s до 0,4 дан на рис. 2. На рис. 3 эти изотермы представлены в координатах уравнения БЭТ. Расче

* Образец Т был получен от А. Н. Теренина, КСК-4 от К. Г. Красильникова и С-684 от Н. Е. Неймарка. Авторы пользуются случаем выразить этим лицам благодарность.

Структурные характеристики примененных образцов силикагелей

Образцы силикагелей	Объем пор v_s, $см^3/г$	Наиболее вероятный диаметр пор * d, Å	Образцы силикагелей	Объем пор v_s, $см^3/г$	Наиболее вероятный диаметр пор* d, Å
№ 2	0,92	96	КСК-1	0,88	104
№ 4	0,80	68	КСМ-1	0,35	33
№ 5	0,49	38	КСК-4	0,78	104
№ 6	0,49	30	Т	0,79	102
№ 7	0,39	27	С-684	0,81	72
№ 8	0,25	24			

* С поправкой на толщину адсорбционного слоя.

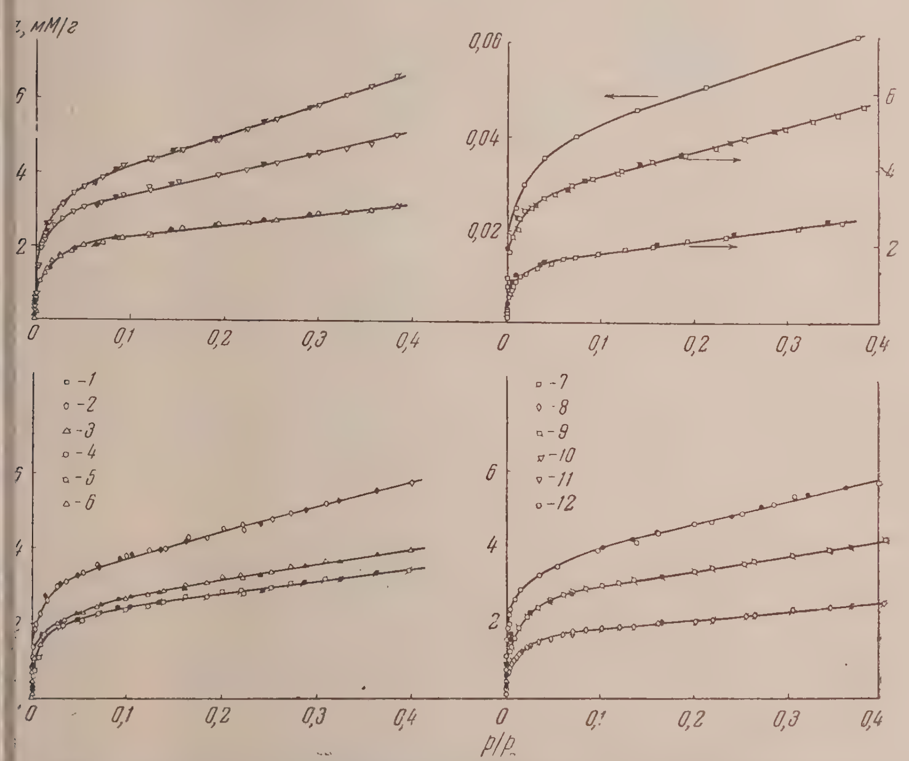


Рис. 2. Изотермы первичной адсорбции паров метанола на различных образцах кремнезема: 1 — кварц; 2 — КСК-4; 3 — КСК-1; 4 — № 2; 5 — С-684; 6 — № 4; 7 — № 5; 8 — КСМ-1; 9 — № 6; 10 — № 7; 11 — № 8; 12 — Т

поверхностей был проведен по методу БЭТ из этих изотерм при помощи величины площади, занимаемой молекулой метанола в плотном мономолекулярном слое на гидратированной поверхности кремнезема $\omega_0 = 25 Å^2$*.

* Величина $\omega_0 = 25$ $Å^2$ для метанола на гидратированной поверхности кремнезема соответствует величине $\omega_0 = 16,2$ $Å^2$ для азота. В нашей лаборатории ведется работа по уточнению величины ω_0 для метанола с учетом влияния степени дегидратации поверхности силикагеля.

Абсолютная и приведенные изотермы адсорбции

Для кварца и пяти крупнопористых силикагелей: образцов № 2 и 4 эталонного ряда и образцов КСК-1, КСК-4 и С-684 мы построили изотермы абсолютных величин адсорбции α, разделив опытные величины адсорбции a на соответствующие значения удельных поверхностей s. На рис. 4 эти изотермы построены в трех разных масштабах по оси p/p_s. Для всех шести

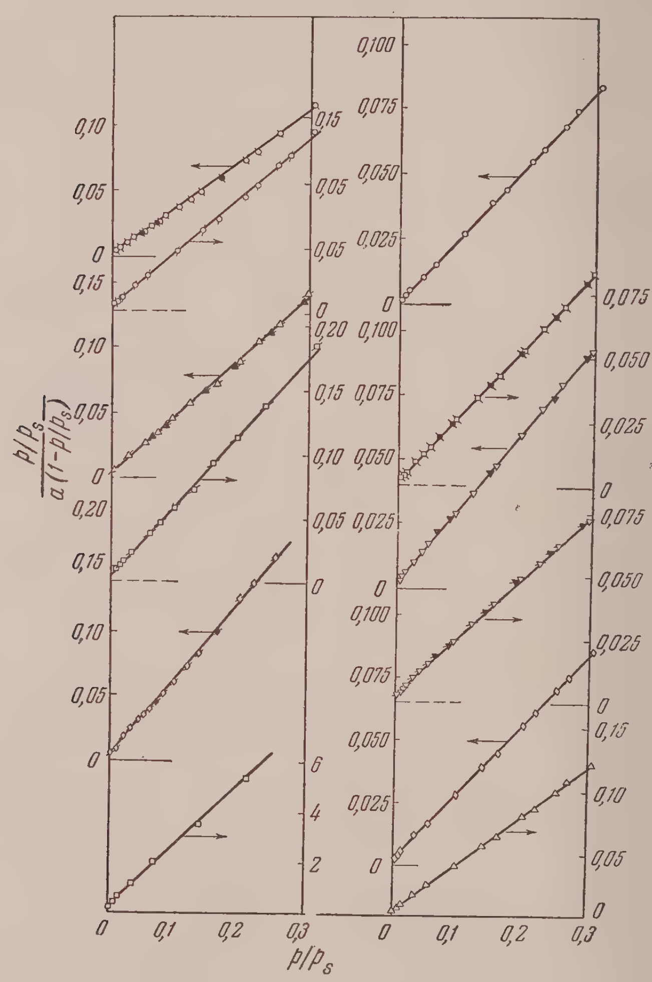


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров метанола на кварце и 11 силикагелях в координатах уравнения БЭТ. Обозначения те же, что и на рис. 2

адсорбентов изотермы в пределах точности измерений совпадают и выражают таким образом единую абсолютную изотерму первичной адсорбции паров метанола на гидратированной поверхности кварца и крупнопористых силикагелей; абсолютная изотерма дана на рис. 4 сплошной линией.

Для выяснения влияния сужения пор для остальных образцов мы воспользовались методом построения приведенных изотерм адсорбции [18, 4, 10]. Для этого надо совместить сравниваемые изотермы с абсолютной при каком-либо значении p/p_s и установить совпадение или расхождение остальных точек этих изотерм в мономолекулярной области.

На рис. 5 построены таким образом изотермы адсорбции для остальных :ести образцов силикагелей. Нижней сплошной линией здесь изображена бсолютная изотерма, полученная на рис. 4. Все эти изотермы совпадают интервале p/p_s от 0,05 до 0,2. Из рис. 5 видно далее, что в области еньших p/p_s от абсолютной изотермы вполне отчетливо отклоняется изо- рма адсорбции паров метанола для наиболее тонкопористого образца ° 8 (верхняя кривая). Имеются отклонения и для некоторых других тонко- ористых образцов, однако они проявляются лишь в области малых $/p_s$ и близки к погрешностям измерений.

Таким образом мы приходим к заключению, что сужение пор силика- елей до размеров d, меньших 30Å, заметно усиливает адсорбцию паров етанола, искажая изотерму. Это возмущающее действие сужения пор,

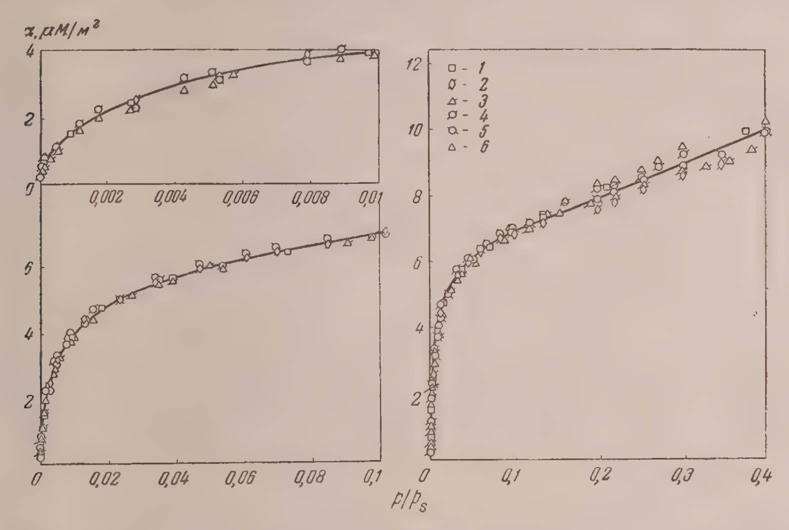


Рис. 4. Абсолютная изотерма адсорбции паров метанола на кварце и пяти образцах однороднокрупнопористых силикагелей: *1* — кварц; *2* — КСК-4; *3* — КСК-1; *4* —№ 2; *5* — С-684 и *6* — № 4

. е. сближения первичных частиц, образующих скелет силикагеля [10— 2], на энергию адсорбции метанола проявляется в гораздо меньшей сте- ени, чем в случае адсорбции паров углеводородов, содержащих четыр, более атомов углерода в молекуле [19], и близко к соответствующему ффекту в случае адсорбции паров азота, т. е. молекул близких размеров 20]. Однако усиление энергии адсорбции вполне здесь заметно, в отличие т случая адсорбции паров воды [3]. Его следует в основном приписать уве- ичению дисперсионных взаимодействий с кремнеземом метильной груп- ы метанола.

Полученные результаты показывают, что изотермы первичной адсорб- ии паров метанола при комнатной температуре могут быть использованы ля надежного определения удельной поверхности гидратированных сили- агелей с размерами пор d, бо́льшими 30 Å. В случае более тонкопористых иликагелей такие определения становятся ненадежными, хотя формально равнение БЭТ, как это видно из рис. 3, остается применимым для всех зученных силикагелей.

В работах Хюттига [21] и Хюттига и Пицка [22] приведены значения еличин адсорбции паров метанола на горном хрустале и кварцевом стекле. Із этих данных мы вычислили абсолютные величины адсорбции методом ЭТ, приняв, как и ранее, $\omega_0 = 25 Å^2$. На рис. 6 полученные таким путем очки также сопоставлены с нашей абсолютной изотермой, изображенной

Рис. 5. Изотермы адсорбции паров метанола на силикагелях: *1* — № 5; *2* — КСМ-1; *3* — № 6; *4* — № 7; *5* — № 8 и *6* — Т, приведенные при $p/p_s = 0{,}1$ к абсолютной изотерме для кварца и крупнопористых образцов

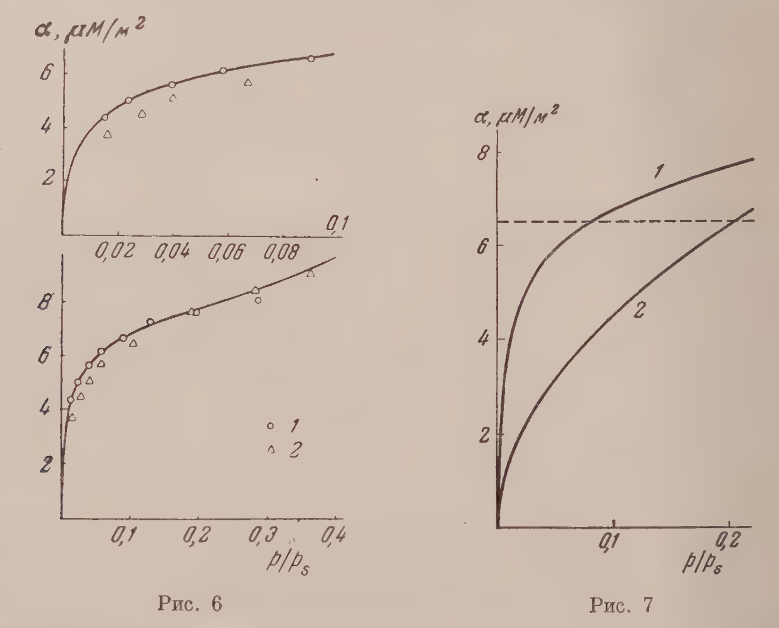


Рис. 6 Рис. 7

Рис. 6. Абсолютные величины адсорбции паров метанола на образцах: *1* — горного хрусталя и *2* — кварцевого стекла по данным работ [21] и [22], и абсолютная изотерма, полученная в настоящей работе (сплошная кривая)

Рис. 7. Абсолютные изотермы адсорбции на гидратированной поверхности крупнопористых силикагелей: *1* — паров метанола и *2* — воды. Горизонтальным пунктиром отмечена величина α_m

пошной линией. Из рис. 6 видно, что для образца горного хрусталя сов- ачние хорошее; для образца кварцевого стекла в области мономолекуляр- с адсорбции точки отклоняются от нашей кривой и лежат несколько же нее*.

Сопоставляя изотермы адсорбции паров метанола на различных кремне- еах наряду с указанным нами в работе [10] и подробнее освещенном здесь яянием сужения пор, необходимо принимать во внимание возможное яяние различий в химическом строении и прежде всего в степени гидра- ии поверхности кремнеземов. В опытах Л. Н. Соболевой [5] и С.П. Жда- ка [6] было показано, что, как и в случае адсорбции паров воды, терми- ская дегидратация поверхности силикагелей снижает адсорбцию паров анола в области малых p/p_s, соответствующей заполнению первого слоя.

В настоящей работе сопоставлены изотермы первичной адсорбции ров метанола кремнеземами. В работе [24] было показано, что длительное действие паров метанола при высоких p/p_s приводит к отравлению по- хности силикагеля благодаря химической реакции с метанолом с обра- ванием поверхностного эфира. На реакцию силикагеля и кварца с мета- ном было указано также в работах К. В. Топчиевой и А. П. Баллод 5] и Штобера [23]. Образование поверхностных химических соединений емнезема с метанолом было подтверждено спектроскопическими иссле- ваниями А. Н. Сидорова [26] и методом меченых атомов и фотодиссоциа- ии в работе Л. Н. Курбатова [27]. Поэтому для получения сравнимых нных надо избегать обычно применяемой «тренировки» кремнеземов в па- х такого адсорбента, как метанол [24], в особенности при нагревании 5], и сопоставлять лишь изотермы первичной адсорбции этого пара. В этом учае метанол адсорбируется в основном обратимо за счет обычных физи- ских взаимодействий, на фон которых налагаются более тесные взаимо- йствия кислотно-основного типа с образованием водородных связей рез частично протонизированный водород кремнекислоты с кислородом танола. Эти дополнительные взаимодействия могут быть выражены емами [2, 6]:

$$\begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{H} \\ |\ \ \ | \\ \text{O}\ \ \text{O} \\ \diagdown\ \diagup \\ \text{Si} \\ \diagup\ \diagdown \\ \text{O}\ \ \text{O} \\ \swarrow\ \ \ \searrow \end{array} + CH_3OH = \begin{array}{c} \text{H}\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ \text{O} \\ \vdots\ \ \vdots \\ \text{H}\ \ \text{H} \\ |\ \ \ | \\ \text{O}\ \ \text{O} \\ \diagdown\ \diagup \\ \text{Si} \\ \diagup\ \diagdown \\ \text{O}\ \ \text{O} \\ \swarrow\ \ \ \searrow \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \leftarrow \text{O} - \text{Si} - \text{O} \rightarrow \\ | \\ \text{O} \\ \downarrow \end{array} + CH_3OH = \begin{array}{c} \text{H} - \text{O} - CH_3 \\ \vdots \\ \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \leftarrow \text{O} - \text{Si} - \text{O} \rightarrow, \\ | \\ \text{O} \\ \downarrow \end{array}$$

* Штобер [23] получил изотермы адсорбции паров метанола на образцах горного русталя, но при иных условиях обработки (25 и 800° С). Вычисленные им из изостер еплоты адсорбции для первого образца близки к определенным на нашем образце варца [8].

на которых стрелки указывают связи с другими атомами Si кремнезема*
По таким же схемам происходит адсорбция воды на гидратированны
поверхностях кремнеземов [2, 3, 6]. Эта аналогия подтверждается близс
стью величины $\omega_0 = 1/\alpha_m = s/a_m$, полученной для воды и для метанола чере
определенную по БЭТ емкость монослоя a_m для непористых и крупнопс
ристых образцов с известной поверхностью s (определенной по адсорбци
паров азота). В работе [3] для адсорбции паров воды на гидратированно
поверхности силикагелей было полу
чено значение ω_0, также близкое і
25Å². Как было отмечено ранее [4]
такая же величина ω_0 получается и дл
адсорбции паров метанола. По-видимо
му, молекулы метанола, как и моле
кулы воды, адсорбируясь, как бы «пе
ресчитывают» находящиеся на гидрати
рованной поверхности кремнеземо
гидроксильные группы.

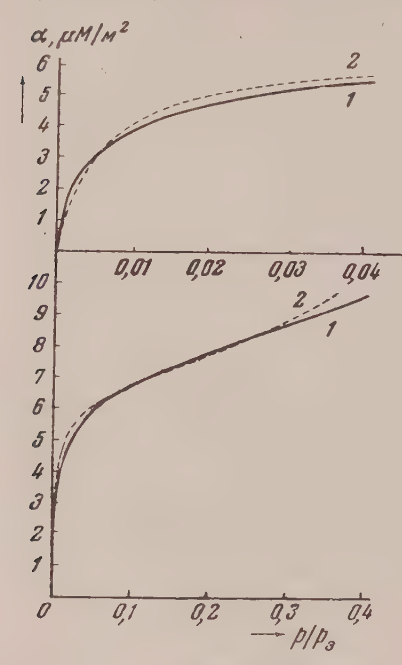


Рис. 8. *1* — абсолютная изотерма адсорбции паров метанола на гидратированной поверхности силикагелей, *2* — уравнение БЭТ

Различие в адсорбции обоих веществ
в первом слое связано с большей энер
гией адсорбции метанола за счет боль
шей величины дисперсионных взаимо
действий с адсорбентом молекул CH_3OH
по сравнению с молекулами HOH. Это
видно из приведенного на рис. 7 сопо
ставления обеих абсолютных изотерм
(для воды изотерма взята из работы
[3]). В случае метанола абсолютная
изотерма поднимается более круто, и
одинаковая величина α, наприме
$\alpha = \alpha_m$, достигается при меньшем p/p
(0,068 для метанола и 0,20 для воды)

В заключение отметим, что изотер
ма первичной адсорбции паров метанол
непористыми и крупнопористыми крем
незсмами с гидратированной поверхно
стью удовлетворительно выражается
уравнением БЭТ со значениями
констант $\alpha_m = 6{,}5$ *μмоль/м²* и $C \approx 150$ (точное определение кон
станты C из графиков рис. 3 при больших ее значениях затруднительно
однако это мало влияет на величины α при не очень больших p/p_s). На
рис. 8 дан график этого уравнения (кривая *2*) вместе с полученной нами
экспериментальной изотермой адсорбции паров метанола (кривая *1*). В ин
тервале p/p_s примерно от 0,002 до 0,35 уравнение БЭТ может быть
использовано для приближенного расчета адсорбции метанола на кремне
земах с известной поверхностью и для оценки величины поверхности
по одной точке изотермы. Более точное определение s по одной точке изо
термы требует непосредственного сравнения опытной величины адсорбции
a (*ммоль/г*) с абсолютной величиной α (рис. 4) при том же p/p_s [4]. Так, при
$p/p_s = 0{,}1$ $s = a/\alpha = 145\,a$ *м²/г*, если a выражена в *ммоль/г*.

Авторы выражают глубокую благодарность О. М. Джигит за оказанную
ею большую помощь при выполнении и подготовке к печати этой работы.

* А. Н. Сидоров на основании спектроскопических исследований считает, что метанол по-разному адсорбируется на двух различных центрах поверхности кремнезема: группах OH и центрах другой природы (возможно, ионах кремния). Для решения этого вопроса необходимо исследовать влияние на адсорбцию метанола степени дегидратации поверхности. Возможно, что этими центрами второго рода являются дегидратированные места поверхности кремнезема указанных в работе [6] типов. Здесь весьма важны дальнейшие адсорбционные и параллельно спектроскопические исследования.

Выводы

1. Получена абсолютная изотерма первичной адсорбции паров метанола ⟨н⟩а гидратированной поверхности кварца и крупнопористых силикагелей.

2. Сужение пор силикагелей до размеров, меньших 30 Å, вызывает иска⟨ж⟩ение изотермы адсорбции паров метанола.

3. Механизм адсорбции паров метанола гидратированной поверх⟨н⟩остью кремнезема весьма сходен с механизмом адсорбции паров воды и оп⟨р⟩еделяется в основном водородными связями с гидроксилами кремне⟨к⟩ислоты. Термическая дегидратация поверхности силикагеля и ее ме⟨т⟩оксилирование вызывают уменьшение первичной адсорбции паров метанола.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
1.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев и Н. В. Ковалева, Журн. физ. химии, **30**, 2775, 1956.
2. А. В. Киселев, ДАН, **106**, 1046, 1956.
3. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев, Журн. физ. химии, **31**, 1577, 1957.
4. А. В. Киселев, в Сборнике «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
5. А. В. Киселев, К. Г. Красильников и Л. Н. Соболева, ДАН, **94**, 85, 1954.
6. С. П. Жданов и А. В. Киселев, Журн. физ. химии, **31**, 2213, 1957.
7. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, **77**, 77, 1951.
8. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исирикян, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, **77**, 625, 1951.
9. А. В. Киселев, в Сборнике «Исследования в области хроматографии», Изд-во АН СССР, 1952, стр. 71.
10. А. В. Киселев, в Сборнике «Труды комиссии по аналитической химии», Изд-во АН СССР, 9 (6), 46, 1955.
11. А. В. Киселев, ДАН, **98**, 427, 1954.
12. О. М. Джигит, А. В. Киселев и И. Е. Неймарк, Журн. физ. химии, **28**, 1804, 1954.
13. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, ДАН, **103**, 1039, 1955.
14. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, ДАН, **100**, 107, 1955.
15. В. В. Платова, Дипломная работа, химический факультет МГУ, 1955.
16. Т. А. Овсоян, Дипломная работа, химический факультет, МГУ, 1955.
17. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, **26**, 977, 1952.
18. В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, **82**, 277, 1952.
19. А. В. Киселев, Усп. химии, **25**, 705, 1956.
20. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН, **94**, 915, 1954; А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Коллоидн. журн., **19**, 572, 1957.
21. G. F. Hüttig, Monatsh. f. Chem., **78**, 177, 1948.
22. G. F. Hüttig, G. Pietrka, Monatsh. f. Chem., 78, 185, 1948.
23. W. Stöber, Kolloid. Zs., **145**, 17, 1956.
24. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль и К. Д. Щербакова, ДАН, **70**, 441, 1950.
25. К. В. Топчиева и А. П. Баллод, ДАН, **75**, 247, 1950.
26. А. Н. Сидоров, Журн. физ. химии, **30**, 995, 1956.
27. Л. Н. Курбатов, Журн. физ. химии, **30**, 1062, 1956.

THE ADSORPTION OF METHANOL VAPORS ON THE HYDRATED SURFACE OF SILICA GELS AND QUARTZ

L. N. Soboleva **and** ***A. V. Kiselev*** *(Moscow)*

Summary

The absolute isotherm of the primary adsorption of methanol vapors on the hyd⟨ra⟩ted surface of quartz and wide-porous silica gels has been determined.

A diminishing of the pores in the silica gels to diameters less than 30 Å causes dis⟨to⟩rtion of the methanol vapor adsorption isotherm.

The mechanism of methanol vapor adsorption by the hydrated silica surface is quite ⟨si⟩milar to that of the adsorption of water vapor and is chiefly due to a hydrogen bonding ⟨wi⟩th the silicic acid hydroxyls. The thermal dehydration of the silica gel surface and ⟨its⟩ methylation decreases the adsorption of methanol vapors.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

VIII. ГАЛОГЕНИДЫ БАРИЯ

П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев и В. А. Наумов

Задачей настоящего исследования является определение геометрических параметров и конфигурации молекул парообразных фторида, хлорида, бромида и йодида бария, для которых в литературе отсутствуют соответствующие данные.

В работе использовались продажные препараты квалификации «ч» и «ч. д. а.», которые перед проведением опыта обезвоживались в вакуумном сушильном шкафу. Съемки электронограмм производились на приборе

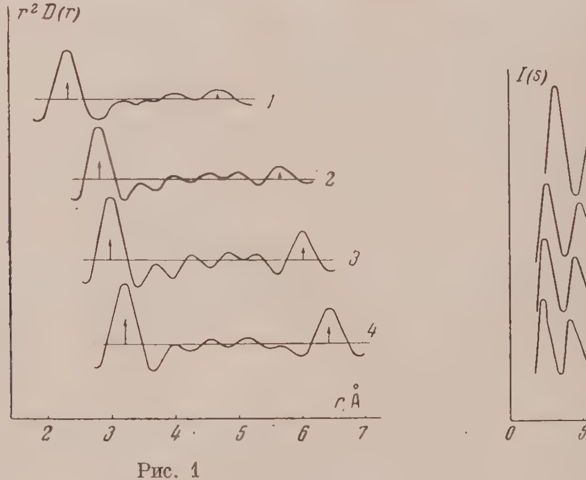


Рис. 1

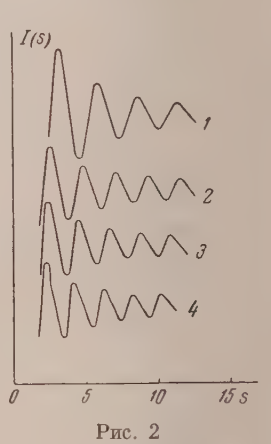


Рис. 2

Рис. 1. Кривые радиального распределения $r^2D(r)$ для молекул галогенидов бария: *1*—BaF_2, *2*—$BaCl_2$, *3*—$BaBr_2$, *4*—BaJ_2

Рис. 2. Теоретические кривые интенсивности для молекул: *1*—BaF_2, *2*—$BaCl_2$, *3*—$BaBr_2$, *4*—BaJ_2. Валентный угол 180°. Кривая для молекулы BaF_2 построена с учетом температурного множителя

с высокотемпературным испарителем по методике, использовавшейся нами при исследовании галогенидов других элементов второй группы периодической системы [1—6].

При съемке электронограмм паров BaF_2 для защиты эмульсии от светового излучения испарителя применялись фотопластинки, покрытые защитным слоем черной туши, смываемой перед проявлением.

От паров BaF_2, $BaCl_2$, $BaBr_2$ и BaJ_2 получено по 6—10 серий электронограмм при длинах волн электронов от 0,0444 до 0,0584 Å. На электронограммах паров BaF_2 имелось до четырех интерференционных колец с быстро спадающей интенсивностью, на электронограммах паров $BaCl_2$, $BaBr_2$ и BaJ_2— по пяти интерференционных колец со слабо выраженной асимметрией, возрастающей при переходе от хлорида к йодиду.

Как и в предыдущих наших работах, расшифровка электронограмм ›изводилась двумя способами — по методу радиального распределения арианте Уолтера — Бича и по методу последовательных приближений.

Кривые радиального распределения $r^2D(r)$ приведены на рис. 1. Расфровка электронограмм, выполненная по методу радиального распредеιия, однозначно указывает на линейную конфигурацию молекул галогеιов бария.

При расшифровке электронограмм по методу последовательных прибли-ιий найдено, что экспериментально наблюдаемое распределение интенιности рассеянных электронов от паров галогенидов бария хорошо пеιается теоретическими кривыми интенсивности $I(s)$, рассчитанными ιредположении линейной конфигурации молекул галогенидов бария с. 2). При этом для молекулы BaF_2 в теоретическую кривую интенсивιти вводился температурный множитель e^{-as^2}, константа $a = 0{,}005$ была ιислена из частоты $\omega_e = 468{,}9$ *см*$^{-1}$ в спектре духатомной молекулы F [7].

Следует отметить, что асимметрия колец на электронограммах паров ιогенидов бария выражена слабее, чем на электронограммах соответιующих галогенидов кальция и стронция [5, 6].

В связи с бо́льшим значением заряда ядра атома бария, по сравнению арядами ядер кальция и стронция, валентный угол в молекулах галоιидов бария по методу последовательных приближений определяется

Таблица 1

Молекула BaF_2; $r_{теор} = 2{,}32$ Å; $a = 0{,}005$

Макс.	Миним.	$I(s)$	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор}/s_{эксп}$	$r_{эксп}$
1		+20	3,30	3,30	1,000	2,32
	2	—15	4,73	4,80	0,985	2,29
2		+8	6,02	6,08	0,990	2,30
	3	—8	7,45	7,45	1,000	2,32
3		+4	8,73	8,70	1,003	2,33
	4	—2	10,16	10,10	1,006	2,33
4		+1	11,45	11,38	1,006	2,33
			Среднее значение		0,999	2,32
			Среднее отклонение		±0,006	±0,01

Таблица 2

Молекула $BaCl_2$; $r_{теор} = 2{,}82$ Å

Макс.	Миним.	$I(s)$	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор}/s_{эксп}$	$r_{эксп}$
1		+15	2,69	2,71	0,996	2,81
	2	—12	3,92	3,92	1,000	2,82
2		+8	4,94	4,96	0,996	2,81
	3	—7	6,15	6,18	0,995	2,81
3		+4	7,18	7,17	1,001	2,82
	4	—4	8,40	8,41	0,999	2,82
4		+3	9,40	9,39	1,001	2,82
	5	—3	10,63	10,65	0,998	2,81
5		+2	11,64	11,64	1,000	2,82
			Среднее значение		0,998	2,82
			Среднее отклонение		±0,002	±0,03

Таблица 3

Молекула $BaBr_2$; $r_{теор} = 2{,}99$Å

Макс.	Миним	I (s)	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор}/s_{эксп}$	$r_{эксп}$
1		+15	2,50	2,55	(0,980)	(2,93)
	2	—12	3,74	3,74	1,000	2,99
2		+7	4,62	4,65	0,994	2,97
	3	—7	5,85	5,86	0,998	2,98
3		+4	6,73	6,71	1,003	3,00
	4	—4	7,96	7,99	0,996	2,98
4		+3	8,83	8,84	0,999	2,99
	5	—3	10,08	10,03	1,005	3,00
5		+2	10,93	10,92	1,001	2,99
			Среднее значение		1,000	2,99
			Среднее отклонение		±0,003	±0,01

Таблица 4

Молекула BaJ_2; $r_{теор} = 3{,}19$Å

Макс.	Миним.	I (s)	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор}/s_{эксп}$	$r_{эксп}$
1		+10	2,31	2,31	1,000	3,19
	2	—8	3,53	3,54	0,997	3,18
2		+6	4,31	4,31	1,000	3,19
	3	—5	5,52	5,52	1,000	3,19
3		+4	6,28	6,27	1,002	3,20
	4	—3	7,48	7,47	1,001	3,19
4		+2	8,25	8,22	1,004	3,20
	5	—2	9,47	9,39	1,009	3,22
5		+1	10,21	10,18	1,003	3,20
			Среднее значение		1,002	3,20
			Среднее отклонение		±0,002	±0,01

Таблица 5

Геометрические параметры молекул галогенидов бария

Соединение	Расстояние Ba—X, Å	Расстояние X—X, Å	Валентный угол
BaF_2	2,32±0,03	4,67	180°
$BaCl_2$	2,82±0,03	5,64	180°±40°
$BaBr_2$	2,99±0,03	5,99	180°±30°
BaJ_2	3,20±0,03	6,39	180°±20°

Примечание: В 3 столбце приведены расстояния галоген—галоген, полученные из кривых радиального распределения.

с меньшей точностью, чем в молекулах галогенидов кальция и стронци[я]. Применение метода последовательных приближений для определения в[а]лентного угла F—Ba—F в молекуле BaF_2 нецелесообразно из-за больш[ой] разницы в зарядах ядер атомов бария и фтора; однако в этом случае, к[ак] и в ряде других (фториды цинка, кадмия, кальция и стронция), метод р[а]диального распределения дает совершенно определенный результат [—] угол 180°. Результаты расчета электронограмм исследованных галоген[идов]

в бария по методу последовательных приближений представлены в табл. 1-4.

Таким образом в настоящей работе впервые получены данные по конгурации и геометрическим параметрам молекул всех парообразных галонидов бария.

Установлено линейное строение молекул у всех исследованных соединий и найдены значения межатомных расстояний, приведенные в табл. 5. ›грешность в определении межатомного расстояния Ba — X (табл. 5) азана, исходя из предельной относительной ошибки метода, оцениваей нами в ±1—1,5%; приведенная в табл. 5 погрешность в определении лентного угла получена по методу последовательных приближений.

В заключение отметим, что межатомное расстояние Ba — X в молекух хлорида, бромида и йодида изменяется приблизительно по линейно закону в зависимости от порядкового номера галогена, а расстояние a — F показывает резкое отступление от этой закономерности.

Выводы

1. Выполнено электронографическое исследование строения молекул рообразных галогенидов бария — фторида, хлорида, бромида и йодида. становлено линейное строение всех изученных молекул.

2. Впервые получены значения межатомных расстояний барий — галон в молекулах парообразных галогенидов бария.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
13.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

. П. А. Акишин, М. И. Виноградов, К. Д. Данилов, Н. П. Левкин, Е. Н. Мартинсон, Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов, Приборы и техн. эксперим., 3, 1958 (в печати).
. П. А. Акишин, В. М. Спиридонов, В. А. Наумов и Н. Г. Рамбиди, Журн. физ. химии, 30, 155, 1956.
. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов и В. А. Наумов, Журн. физ. химии, 30, 951, 1956.
. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, В. А. Наумов, Журн. физ. химии, 31, 461, 1957.
. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, Журн. физ. химии, 31, 648, 1957.
. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев и В. А. Наумов, Журн. физ. химии, 31, 1871, 1957.
. C. A. Fowler, Phys. Rev., 59, 645, 1941.

ELECTRON DIFFRACTION STUDIES OF MOLECULE STRUCTURE

VIII. BARIUM HALIDES

P. A. Akishin, V. P. Spiridonov, G. A. Sobolev* and *V. A. Naumov

(Moscow)

Summary

The report presents experimental data on the structure of barium halides — the fluoride, loride, bromide and iodide — obtained from a study of the diffraction of fast electrons a stream of the vapor.

A linear structure was established for these molecules and the interatomic distances barium-halogen were found.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ГЕРМАНИЕМ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

И. М. Кулешов и А. Ф. Наумова

В литературе имеется мало данных о сорбционных свойствах металлического ге мания. Бартон, Прим и Слихтер [1] исследовали при помощи радиоактивных инди торов зависимость коэффициента распределения примесей от их химической прирол концентрации и скорости роста германиевых монокристаллов из расплавов. Лоу Франсу [2] изучили поглощение паров воды, метилового спирта, водорода, окиси двуокиси углерода металлическим германием. Отсутствуют материалы о поглощен германием катионов из водных растворов.

В настоящей работе при помощи радиоактивных изотопов было пр ведено исследование поглощения металлическим германием некотор катионов (Na^{+}, Ca^{2+} и Fe^{3+}), присутствующих в реактивах и материала используемых в процессах травления и промывания германия и издел из него.

Одним из общеизвестных способов очистки поверхности металл ческого германия является метод нагревания его в концентрирован 30%-ном растворе перекиси водорода [3] и последующего промывания о работанных образцов в кипящем би- и тридестиллате. В связи с указанны операциями весьма существенно иметь количественные данные о поглоп нии германием различных катионов, содержащихся в качестве загрязня щих примесей в водных средах. Одновременно с этим важно изучить пр цесс удаления сорбированных примесей с поверхности металлическо германия.

С целью изучения поглощения катионов натрия, кальция и желе в процессе травления и промывания германиевых полупроводников бы использованы следующие радиоизотопы: Na^{24}, Ca^{45} и Fe^{59}.

Экспериментальная часть

М е т о д и к а р а б о т ы. Измерения поглощения радиоизотопов образцами пр водились следующим образом. Германиевые пластинки определенной величины пос травления в растворе перекиси промывались несколько раз по 10 мин. с 20—25 кипящей дестиллированной воды. Затем пластинки обрабатывались кипящей концен рированной соляной кислотой уд. вес 1,1. Все промывные воды и солянокислые раств ры сливались в стакан и осторожно выпаривались до 1—2 *мл*. Из полученных так образом концентрированных растворов отбирались пробы для измерения интенси ности β-излучения. На основании величины активности делалось заключение о кол честве сорбированного катиона. Полнота отмывания контролировалась по прекрап нию перехода активных компонентов в раствор соляной кислоты. Концентрирован соляная кислота на металлический германий заметно не действует.

Измерения активности производились на β-установке с торцевой счетной трубк Точность, с которой измерялась радиоактивность на этой установке, не позволя наблюдать сорбцию указанных катионов в количествах менее $5 \cdot 10^{-8}$ *г/см*²*.*

С о р б ц и я и о н о в н а т р и я н а м о н о к р и с т а л л а г е р м а н и я. В работе использовались шлифованные пластинки мон кристаллов германия. Радионатрий, Na^{24} вводился в реакционную сме в виде раствора поваренной соли. Его удельная активность в опытах превышала $9{,}89 \cdot 10^{7}$ *имп/мин · г* элементарного натрия (во всех опыт расчет производился на металлический натрий). В табл. 1 представле результаты опытов.

Таблица 1

Сорбция ионов натрия на поверхности германия

№ опытов	Количество натрия в опыте, *г*	Удельная β-активность натрия, *имп/мин г*	Поверхность германия, *см*²	Количество натрия, десорбированного с поверхности металлического германия при обработке его водой, *г/см*²: В отдельной операции, 1	2	3	Всего за семь обработок	Количество натрия, отмытого соляной кислотой, *г/см*²	Количество сорбированного натрия, *г/см*²
1	0,0363	$3{,}35\cdot10^{7}$	1,475	$8{,}12\cdot10^{-4}$	—	—	$8{,}12\cdot10^{-4}$	$2{,}2\cdot10^{-6}$	$8{,}14\cdot10^{-4}$
2*	0,0430	$3{,}35\cdot10^{7}$	1,475	$3{,}4\cdot10^{-5}$	—	—	$3{,}4\cdot10^{-5}$	$7{,}9\cdot10^{-7}$	$3{,}48\cdot10^{-5}$
3	0,0442	$9{,}89\cdot10^{7}$	6,61	$1{,}75\cdot10^{-6}$	$6{,}30\cdot10^{-7}$	$8{,}22\cdot10^{-7}$	$3{,}82\cdot10^{-6}$	$8{,}69\cdot10^{-7}$	$4{,}69\cdot10^{-6}$
4	0,0442	$9{,}89\cdot10^{7}$	5,896	$2{,}05\cdot10^{-6}$	$2{,}74\cdot10^{-7}$	$2{,}77\cdot10^{-4}$	$4{,}13\cdot10^{-6}$	$8{,}84\cdot10^{-7}$	$5{,}02\cdot10^{-6}$

* Образец германия протравлен вторично.

Из табл. 1 видно, что в процессе травления натрий сорбируется в небольшом количестве на поверхности германия. Максимальная величина его поглощения составляет $3{,}4\cdot10^{-5}$—$8{,}14\cdot10^{-4}$ *г/см*². Несколько повышенное поглощение натрия в опытах №1 и 2 по сравнению с опытами № 3 и 4 объясняется, по видимому, недостаточным удалением в первых из них травильной жидкости с поверхности металлического германия. В дальнейших опытах травильная реакционная смесь, содержащая радиоактивные изотопы, удалялась с поверхности германия просушиванием образцов фильтровальной бумагой (опыт № 3) или путем предварительного промывания их холодной дестиллированной водой (опыт № 4).

Проведенные опыты показали, что путем промывания протравленной поверхности металлического германия кипящей водой нельзя полностью удалить сорбированные на ней катионы натрия. Только последующее кипячение металлических образцов германия в концентрированной соляной кислоте уд. вес 1,1 приводит к окончательному освобождению поверхности металла от натрия. Следует заметить, что сорбция натрия поверхностью металлического германия зависит от предварительной подготовки ее шлифовкой. В опытах № 1 и 2 при повторном травлении образцов происходит несколько меньшее поглощение ионов натрия. По-видимому, в процессе травления и десорбции неровности поверхности частично сглаживаются.

Сорбция ионов кальция на поверхности металлического германия. Определение степени поглощения ионов кальция производилось на моно- и поликристаллических поверхностях металлического германия. В табл. 2 и 3 приведены соответствующие данные. Радиокальций Ca^{45} вносился в реакционную смесь в виде хлорида. Удельная активность кальция в опытах составляла максимально 05·10³ *имп/мин · г* элементарного кальция.

Таблица 2

Сорбция кальция на монокристалле германия

...чество кальция в опыте, *г*	Удельная активность кальция, *имп/мин·г*	Поверхность германия, *см*²	Количество кальция, десорбированного при обработке водой, *г/см*²: В отдельной операции, 1	2	Всего за четыре обработки	Количество кальция, отмытого HCl, *г/см*²	Количество сорбированного кальция, *г/см*²
336	$6{,}24\cdot10^{9}$	2,083	$4{,}5\cdot10^{-6}$	$2{,}58\cdot10^{-7}$	$5{,}16\cdot10^{-6}$	$2{,}4\cdot10^{-7}$	$5{,}40\cdot10^{-6}$
134	$6{,}25\cdot10^{8}$	2,015	$7{,}18\cdot10^{-6}$	$1{,}33\cdot10^{-7}$	$7{,}46\cdot10^{-6}$	$8{,}9\cdot10^{-7}$	$8{,}35\cdot10^{-6}$
168	$6{,}78\cdot10^{8}$	2,18	$3{,}88\cdot10^{-6}$	$\sim2\cdot10^{-8}$	—	$3{,}08\cdot10^{-7}$	$4{,}21\cdot10^{-6}$

Таблица 3

Сорбция ионов кальция на поликристаллах германия

Поверхность германия, $см^2$	Количество кальция, десорбированного при обработке водой, $г/см^2$			Количество кальция отмытого HCl, $г/см^2$	Количество сорбированного кальция, $г/см^2$
	1	2	3		
2,276*	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	—	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$
2,19	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$5,78 \cdot 10^{-6}$
2,7	$3,48 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$6,21 \cdot 10^{-6}$	$5,58 \cdot 10^{-6}$
4,003**	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$7,55 \cdot 10^{-5}$	—	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$

* Удельная активность раствора в опыте составляет — $5,78 \cdot 10^8$ *имп/мин·г* кальция.

** Поликристалл содержал небольшие включения индия.

Из табл. 2 можно видеть, что сорбция кальция поверхностью моно кристалла германия достигает примерно тех же количественных значений как и натрия (табл. 1): 1 $см^2$ поверх ности металлического германи поглощает $5,4 \cdot 10^{-6}$ *г-ионов* кальция.

Таблица 4

Сорбция железа на монокристалле германия

Десорбция железа водой, $г/см^2$		Количество железа, отмытого конц. HCl, $г/см^2$
первая операция	вторая операция	
Не обнаружено	Не обнаружено	$8,1 \cdot 10^{-6}$
То же	То же	$8,1 \cdot 10^{-6}$

В опыт бралось: кальция, счита на металл — 0,163 *г*

Удельная активность в каждо опыте составляла — $1,248 \cdot 10^{10}$ *имп мин·г* кальция.

Из табл. 3 видно, что поликри сталлическая поверхность металличе ского германия почти в одинаково мере с монокристаллами этого эле мента сорбирует ионы кальци (порядок поглощения один и тот ж 10^{-6} *г/см²*). Сорбированные повер ностью поликристаллов германия ио ны кальция также трудно удаляются. Даже после 2—3 обработок исследу мого образца кипящей дестиллированной водой кальций все еще удерж вается на поверхности германия.

Сорбция ионов железа на монокристалла германия. Радиожелезо Fe^{59} вводилось в реакционную смесь такж в виде раствора хлорида.

Количество железа в отдельном опыте, считая на металл, — 0,032 удельная активность железа составляла $2,9 \cdot 10^7$ *имп/мин·г*, поверхнос монокристалла германия 3,51 $см^2$. Результаты опытов приведены в табл.

На основании данных табл. 4 можно заключить, что железо в одинак вой мере с натрием и кальцием сорбируется поверхностью монокриста лического образца германия. Порядок величины сорбции равен 10^{-6}*г/см* Сорбированное поверхностью германия железо прочно удерживается практически не отмывается действием кипящей дестиллированной вод Только нагревание с концентрированной соляной кислотой уд. вес. 1 позволяет освободить германий от сорбированного железа. Повторн травление очищенных таким путем образцов металлического герман характеризуется потерей способности последним поглощать из раство ионы железа. По-видимому, в результате травления металлического ге мания в растворе перекиси водорода, промывания его в кипящей воде концентрированной соляной кислоте происходит химическая шлифов поверхности металла. Последняя в значительной мере уменьшается,

иду этого сорбционная способность металлического германия пони-ается.

За помощь и ценные указания в работе выражаем благодарность г.-корр. АН СССР В. И. Спицыну.

Выводы

1. Обнаружена сорбция катионов натрия, кальция и железа в про-эссе травления моно- и поликристаллических образцов металлического ·рмания. В 28%-ном растворе перекиси водорода величины сорбции этих ка-:онов близки и составляют 10^{-6}—10^{-5} *г-иона/см²* поверхности германия.

2. Многократная обработка протравленных германиевых пластинок ипящей дестиллированной водой не приводит к полному освобождению о металлической поверхности от сорбированных на ней катионов нат-ія, кальция и железа.

Полное их удаление достигается взаимодействием с горячей соляной ислотой уд. вес 1,1.

3. Отмечено явление искусственно создаваемой пассивности металли-ского германия по отношению к ионам трехвалентного железа. После равления его в 28%-ном растворе перекиси водорода и промывания в кипя-ей дестиллированной воде и горячей концентрированной соляной кислоте элезо не сорбируется на поверхности металлического германия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
27.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

. J. A. Burton, R. C. Prim, L. P. Slichter, Journ. Chem. Phys., 21, 1987 1953.
. J. T. LaW a. E. E. François, Ann. Acad. Sci, No 4. 58, 721, 1954.
. L. Roth, L. E. Taylor, Proc. IRE, 40, 1338, 1952.

A STUDY OF THE SORPTION OF SOME CATIONS BY METALLIC GERMANIUM WITH THE AID OF RADIOACTIVE INDICATORS

I. M. Kuleshov and *A. F. Naumova* (*Moscow*)

Summary

The sorption of sodium, calcium and iron cations has been found to take place in e process of the etching of mono- and polycrystalline specimens of metallic germanium. concentrated hydrogen peroxide solution (28%) the magnitude of sorption is similar r the different cations, equalling 10^{-6}—10^{-5} *g. ion/cm²* of the germanium surface.

Repeated treatment of the etched germanium plates with boiling distilled water does t lead to the complete removal from the surface of the sorbed sodium, calcium and on cations.

Complete removal of the ions from the germanium surface occurred in the presence hot hydrochloric acid sp. w. 1,1.

Metallic germanium has been found capable of passivation towards trivalent iron ns. The ions are no longer adsorbed on the germanium surface after etching the latter a 28% hydrogen peroxide solution and washing in boiling listilled water and hot ncentrated hydrochloric acid.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В УЗКИХ ЗАЗОРАХ

IV. КОРРОЗИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

И. К. Маршаков и И. Л. Розенфельд

Нержавеющие стали во многих средах проявляют высокую корро-зионную стойкость, но эти же стали в аналогичных условиях могут под-вергаться усиленной коррозии в узких зазорах и щелях.

В литературе имеется много примеров такого типа разрушений [1—10]. Несмотр на теоретический интерес и практическую важность вопроса систематических исследо-ваний, посвященных «щелевой коррозии» нержавеющих сталей, не имеется.

Из опубликованных работ значительный интерес для понимания механизма кор-розии нержавеющих сталей в зазорах и щелях представляет работа [11], в которой был получены некоторые данные об эффективности «активно-пассивных» элементов. Из при-веденных данных (рис. 1) видно, что глубин коррозионных поражений металла в зазор возрастает прямо пропорционально с увелич-нием площади металла вне зазора. Это дае основание предположить, что «активно-пасси-ные» элементы работают с катодным огранич-нием, а также что катодный процесс контр-лируется диффузией кислорода.

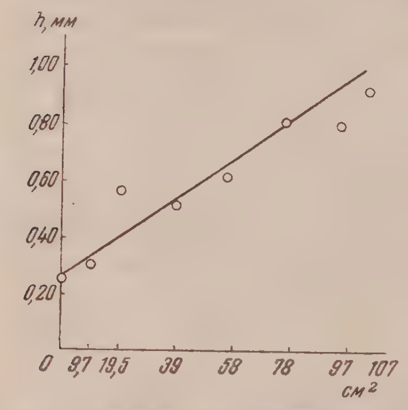


Рис. 1. Зависимость глубины корро-зионных поражений нержавеющей стали в зазоре от площади металла, омываемого объемом коррозионной среды. Срок испытания 87 дней. Естественная морская вода

Наше исследование ставило свое целью изучить коррозионное поведени в зазорах ряда нержавеющих сталей исследовать работу «активно-пассивных элементов и вскрыть механизм так на-зываемой «щелевой коррозии» нержа-веющих сталей.

Методика коррозионных испытаний м-таллов, находящихся в зазорах различно величины, при разных соотношениях повер-ностей металла в зазоре и в объеме электр-лита, была нами опубликована ранее [12 По этой методике зазоры создаются двум способами, по одному из которых зазор со-дается между поверхностью исследуемо металла и поверхностью плексигласа, являющейся в 0,5 N NaCl совершенно инертны материалом, а по другому способу зазор создается между двумя поверхностями изуч-емого металла. Методика предусматривает весовые коррозионные испытания и электр химические исследования.

В настоящей работе изучены следующие хромистые стали: НЛ с 3 хрома, 1Х13, 2Х13, Х17, Х28 и для сравнения была взята обычная стал Ст30, содержавшая 0,25% хрома.

Наряду с указанными выше сталями, которые находились в закале ном состоянии, нами были также изучены стали 1Х13 и 2Х13 в отожженно состоянии. Коррозионное поведение сталей изучалось в 0,5 N NaCl, в допроводной и дестиллированной воде, в условиях, когда исследуемы образец омывался со всех сторон объемом электролита (1 $см^2$: 30 $см^3$ Обычная сталь и малолегированные стали в 0,5 N NaCl и водопроводно воде показали практически одинаковую скорость коррозии, котора примерно равна $125 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки* (срок испытания 30 суток). Полу-ченные результаты хорошо согласуются с литературными данными [13 В дестиллированной воде скорость коррозии этих сталей несколько ниж

тожженные стали с 13% хрома в 0,5 N NaCl остаются блестящими (с точными поражениями) только в течение первых суток испытания, а заем покрываются сплошным слоем бурых продуктов коррозии, и скорость х коррозии за 30 суток оказывается примерно равной скорости коррозии алолегированной стали в этих же условиях.

Стали с 13% хрома в закаленном состоянии весьма коррозионностойки указанных условиях: их поверхность остается блестящей, и только изедка наблюдаются точечные поражения. Если электролит размешиается (т. е. имеется усиленный доступ кислорода к поверхности стали), то оообще никаких поражений не было замечено ни в одном опыте. Отожкенные стали с 13% хрома при испытаниях в размешиваемой дистиллиованной и водопроводной воде тоже не подверглись коррозионным разушениям. В движущемся 0,5 N NaCl эти стали уже имели коррозионые поражения, которые носили местный характер. Хромистые стали 17 и 28% Cr во всех средах обнаружили хорошую коррозионную тойкость в течение 83 дней. Таким образом, коррозионная стойкость ромистой стали при постоянном содержании хрома сильно зависит от онцентрации хлор-иона, скорости подвода кислорода и термической бработки самой стали: чем меньше концентрация хлор-иона, чем интенивнее скорость подвода кислорода к поверхности стали, тем больше веротность перехода ее в пассивное состояние. Закаленные стали обнаруживают также и по отношению к общей коррозии бо́льшую стойкость, чем тожженные стали. Коррозионное поведение сталей, находящихся в узом зазоре, должно отличаться от их поведения в объеме электролита, так ак в узкий зазор сильно затруднен доступ кислорода, который играет резвычайно существенную роль в их коррозионном поведении. Скорость оррозии малоуглеродистых сталей, находящихся в зазоре 0,05 *мм*, как оказали наши исследования [14], сильно снижается в результате резкого орможения катодного процесса, обусловленного затруднениями в доступе кислорода. Скорость коррозии малоуглеродистых сталей в 0,5 N NaCl в зазоре 0,05 *мм* равна $8 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*. Коррозионное поведение алолегированных сталей в аналогичных зазорах не отличается от поведения малоуглеродистой стали. Скорость коррозии стали НЛ с 3% Cr зазоре 0,05 *мм* невелика и определялась величиной $10 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*. Высоколегированные стали (13% Cr и больше) в узких зазорах, как правило, подвергаются местной коррозии. Закаленные стали с 13% хрома особенно сильно подвергаются местной коррозии, хотя общие коррозионые потери невелики и не превышают $20 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*. Эти же стали, но отожженном состоянии, в узком зазоре почти совсем не корродируют. Однако если отожженные стали испытывать в размешиваемом электролите, то они в объеме пассивируются, а в зазоре подвергаются сильной естной коррозии.

Хромистые стали с 17% хрома, находящиеся в узких зазорах, вначале е подвергаются коррозии, но через 28—30 суток обычно на металле оявляются язвенные разрушения, хотя общие потери невелики и за 58 дней испытаний составляют $11 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*. Сталь с 28% хрома испытывалась в зазоре 0,05 *мм* в течение 83 дней и на ней имелся лишь небольшой беловатый налет и в некоторых местах темные точки.

Таким образом из изложенного экспериментального материала следует, что более сильные коррозионные поражения сталей, находящихся в узких зазорах, по сравнению с коррозионными поражениями в объеме электролита наблюдаются только в тех случаях, когда эта же сталь в объеме электролита находится в пассивном состоянии. Пассивное состояние обычной малоуглеродистой стали и малолегированной стали может наблюдаться только в специальных условиях при чрезвычайно интенсивном доступе кислорода или в присутствии каких-либо других окислителей. В обычных условиях в 0,5 N NaCl они находятся в активном состоянии. Поскольку эти стали корродируют с кислородной деполяризацией, то

скорость их коррозии в объеме электролита превышает скорость коррози в зазоре, куда доступ кислорода затруднен.

Высоколегированные стали (13% хрома и выше) в объеме электролита как правило, находятся в пассивном состоянии. Однако когда эти стал находятся в узком зазоре, где доступ кислорода к поверхности металл несравненно хуже, чем в объеме электролита, то имеется значительн большая вероятность нарушения пассивного состояния сталей, а следо вательно, и возникновения коррозионных разрушений. Общее увеличени коррозионных потерь в данном случае (от $8 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки* для обычно стали до $20 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки* для стали 2×13) можно объяснить тем, чт коррозионные поражения носят язвенный характер, и продукты коррози

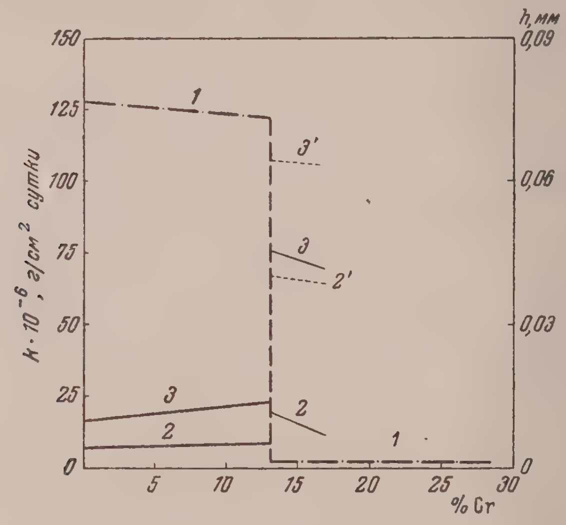


Рис. 2. Скорость коррозии и глубина коррозионных поражений стали с различным содержанием хрома в 0,5 *N* NaCl. *1* — скорость коррозии в объеме электролита; *2* — скорость коррозии в зазоре 0,05 *мм* при соотношении площади металла в объеме и площади металла в зазоре равным нулю, т. е. весь металл находится в зазоре ($S_1 : S_2 = 0$); *2'*— глубина коррозионных поражений в зазоре 0,05 *мм* при $S_1 : S_2 = 0$; *3*— скорость коррозии в зазоре 0,05 *мм* при $S_1 : S_2 = 1$ (15 : 15 *см²*); *3'*— глубина коррозионных поражений в зазоре 0,05 *мм* при $S_1 : S_2 = 1$

сосредоточиваются в отдельных местах и не заполняют весь зазор и те самым не препятствуют диффузии кислорода к участкам металла, которы работают катодами.

На рис. 2 показано, как изменяется скорость коррозии хромистых ста лей в 0,5 *N* NaCl при разных содержаниях хрома (кривая *1*). Содержани 13% хрома в стали (закаленная) достаточно, чтобы она была коррозион ностойкой (пассивное состояние). Снижение содержания хрома в твердо растворе (отжиг) приводит к тому, что пассивное состояние сплав в 0,5 *N* NaCl не устанавливается, и сталь подвергается коррозии. Кри вая *2* показывает зависимость скорости коррозии стали в зазоре 0,05 *м* от содержания хрома. Стали, содержащие менее 13% хрома, а также отож женные стали с 13% хрома в зазоре корродируют равномерно, и скорост процесса невелика. Коррозионные потери закаленных сталей с 13% хром в зазоре 0,05 возрастают до $20 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки* и разрушения носят ло кализованный характер. Кривая *2'* показывает среднюю глубину кор розионного поражения из трех наибольших.

В практических условиях металл, находящийся в узком зазоре, кор

)дирует при наличии контакта с металлом, омываемым объемом элект-
)лита, поэтому нами было изучено коррозионное поведение хромистых
:алей в зазоре 0,05 *мм* при наличии такого контакта. Соотношение пло-
адей металла в объеме электролита и в зазоре было взято равными
;иницe (15 $см^2$: 15 $см^2$). Кривая *3* на рис. 2 показывает величину кор-
)зионных потерь сталей, содержащих различное количество хрома, а
)ивая *3'* — глубину коррозионных поражений. Мы видим, что наличие
)нтакта с металлом в объеме электролита сильно увеличивает коррозион-
ые поражения металла, находящегося в зазоре.

Дальнейшее изучение коррозии нержавеющих сталей в узких зазорах
ыло проведено на примере стали, содержащей 13% хрома (закаленная
аль 2Х13). На этих сталях наиболее ярко проявляется щелевая корро-
ия.

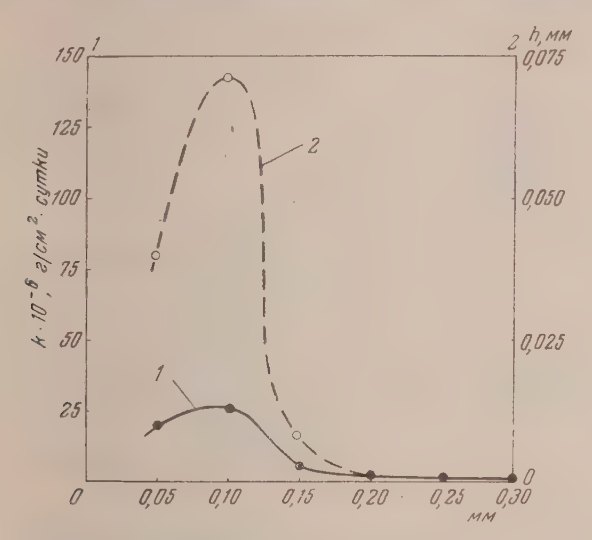


Рис. 3. Скорость коррозии и глубина коррозионных поражений стали 2Х13 в зазоре различной ширины, в 0,5 *N* NaCl. Срок испытаний 52 дня. *1*—скорость коррозии; *2* — средняя глубина язв

На рис. 3 показана скорость коррозии (кривая *1*) и средняя глубина
)ррозионных поражений (кривая *2*) на стали 2Х13 в зазорах разной
:личины в условиях, когда вся поверхность металла находится в узком
зоре. Длительность коррозионных испытаний была 52 суток.

Из приведенных данных видно, что кривая коррозионных потерь
иеет максимум при зазоре 0,10 *мм*. Его появление, вероятно, обуслов-
:но облегчением диффузии кислорода в зазор, определяющего скорость
тодного процесса. На кривой *2* максимум выявляется очень четко и
)условлен той же причиной. Кислород, попадающий в широкий зазор
бо́льших количествах, помимо увеличения скорости деполяризации вы-
ıвает сокращение площади активных участков (анодных участков), что
дет к увеличению глубины коррозионных поражений. Но при зазорах
15 *мм* и более широких кислорода поступает столько, что вся поверх-
)сть стали переходит в пассивное состояние, и, следовательно, металл
: разрушается. На рис. 4 показаны те же зависимости, но при наличии
)нтакта с металлом, омываемым объемом электролита. Соотношение
ıощадей было взято 1 : 1. Здесь уже основную роль играет эффек-
:вность работы макропары «металл в объеме — металл в зазоре», или
:тивно-пассивного элемента. В результате их работы коррозионные
)тери и глубина поражений сильно возрастают, причем усиленные кор-

розионные разрушения стали наблюдаются при более широких зазорах. На рис. 5 представлена зависимость скорости коррозии стали 2Х13 в зазоре 0,05 *мм* от соотношения площади металла в объеме к площад

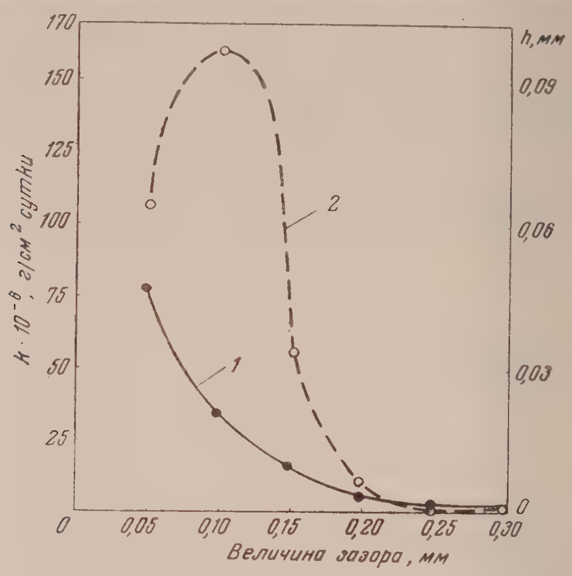


Рис. 4. Скорость коррозии и глубина коррозионных поражений стали марки 2Х13 в зазоре различной ширины при $S_1 : S_2 = 1$ (15 : 15 *см*²) в 0,5 *N* NaCl. Срок испытаний 52 дня. *1* — скорость коррозии; *2* — средняя глубина язв

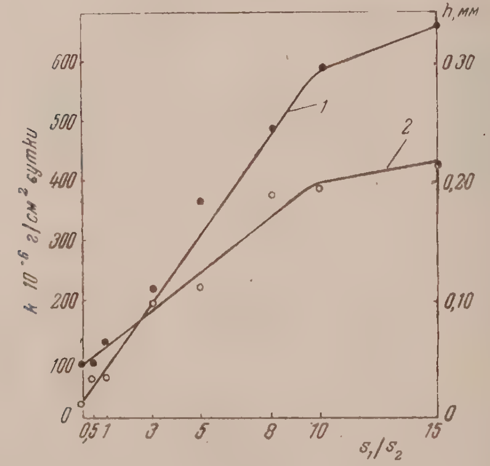


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии и глубины коррозионных поражений стали 2Х13 в зазоре 0,05 *мм* от площади металла, омываемого объемом электролита. Срок испытаний 52 дня. Электролит 0,5 *N* NaCl. *1* — скорость коррозии; *2* — средняя глубина язв

в зазоре. Из рисунка видно, что скорость коррозии металла в зазоре с увеличением отношения до 10 возрастает прямолинейно, после чего наблюдается некоторый спад нарастания коррозии. Зависимость глубины коррозионных поражений от указанного соотношения (см. кривую *2*) имее

налогичный вид. Вид кривых указывает на то, что катодный процесс ри работе коррозионных макропар металл в объеме — металл в зазоре соотношений, равных 10, протекает с диффузионным контролем, а при ольших соотношениях скорость катодного процесса контролируется онизацией кислорода. Механизм работы подобных элементов вскрыается наиболее полно при рассмотрении рис. 6, на котором показана абота таких элементов.

Вначале не наблюдалось никакого тока между пластинками металла объеме, и только по истечении определенного времени, которое зависит содержания хрома в сплаве, возникает ток, который постепенно растет достигает своего максимального значения: чем меньше хрома в стали, ем быстрее начинают действовать активно-пассивные элементы. На стаях 2Х13 ток возникает примерно через 30 час. после погружения пары

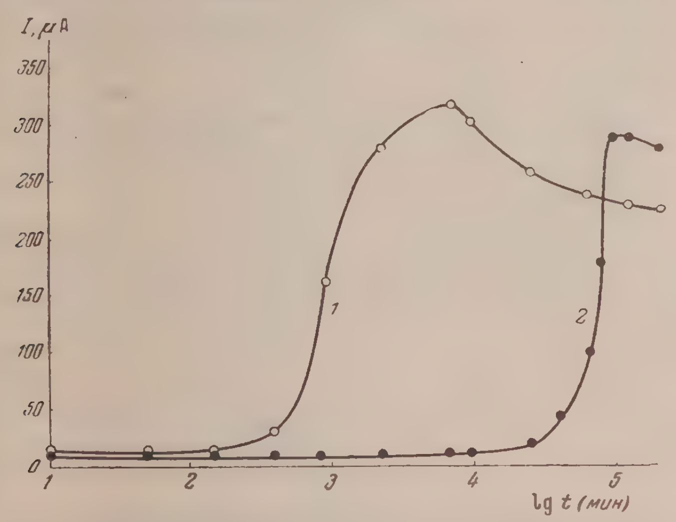


Рис. 6. Изменение силы тока коррозионных макропар металл в объеме — металл в зазоре 0,05 *мм* во времени в 0,5 *N* NaCl. *1* — сталь 2Х13 и *2* — сталь Х17

коррозионную среду, а на стали Х17 — через 28—30 суток. Наши изерения показали, что начальная разность потенциалов таких элементов остигает 0,55 V, анодный контроль составляет 4—20%, катодный контроль — 80—96%, а омический контроль очень мал и не поддается графическому определению.

Рассмотрение экспериментального материала по коррозии нержавеющих сталей в зазорах позволяет высказать некоторые соображения о механизме их коррозионного разрушения. Когда сталь содержит такое количество хрома, которое недостаточно для того, чтобы перевести ее пассивное состояние в 0,5 *N* NaCl, коррозия металла в зазоре протекает о предложенному ранее механизму [14], исходящему из того, что в результате сильного торможения катодного процесса скорость коррозии акой стали в зазорах меньше, чем в объеме электролита. Работа пар дифференциальной аэрации в данных условиях мало эффективна за исключением специальных условий. Если же в стали содержится такое количество хрома, которое способно перевести ее в объеме электролита в пассивное состояние, то сталь в зазоре подвергается усиленному разрушению. Как было показано выше, это разрушение возникает вследствие того, что в зазор доступ кислорода затруднен, и поэтому пассивное состояние стали в зазоре очень неустойчиво и может нарушаться в некоторых частях поверхности металла. Наши исследования указывают на то, что вначале сталь находится в пассивном состоянии и только по прошествии

определенного времени, которое зависит от содержания хрома, она переходит в активное состояние: чем меньше хрома в стали, тем раньше нарушается в зазоре пассивное состояние. В тонких зазорах пассивное состояние может нарушиться почти на всей поверхности стали, находящейся в зазоре, а в более широких — только на части поверхности. Глубина коррозионных поражений в весьма узких зазорах будет поэтому меньше чем в более широких. Наличие контакта между сталью в зазоре и сталью находящейся в объеме электролита, приводит к очень сильному возрастанию скорости коррозии стали, находящейся в зазоре, в результате работы активно-пассивных элементов, анодом которых является металл, находящийся в зазоре. Подкисление электролита в зазоре, которое происходит при работе таких элементов [15], способствует стабилизации их работы и увеличению эффективности.

Выводы

1. Исследовано коррозионное и электрохимическое поведение хромистых сталей в 0,5 N NaCl в узких зазорах. Установлено, что пассивное состояние сталей, содержащих 13—17% хрома, в узких зазорах нарушается, что приводит к сильному питингообразованию. При наличии контакта со сталью, омываемой объемом электролита, глубина коррозионных поражений сталей в зазоре увеличивается за счет образования активно-пассивных элементов.

2. Вскрыт механизм нарушения пассивного состояния металла, находящегося в зазоре. Показано, что усиленные коррозионные разрушения нержавеющих сталей в зазоре обусловлены не работой пар дифференциальной аэрации, а нарушением пассивного состояния вследствие затруднения в доступе кислорода в зазор.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
29.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Коррозия металлов, т. 1, Госхимиздат, 1952.
2. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941.
3. E. V. Kunkel, Corrosion, 10, 260, 1954.
4. D. R. Keck, Canad. Chem. Processing, 37, 40, 1953.
5. D. K. Keck, Canad. Mining and Metallug Bull., 46, 28, 1953.
6. A. H. Wakeman, Milk Plant Monthly, 42, 27, 41, 1953.
7. E. H. Wyche, R. V. Lorrainc a. F. L. Que, Trans. Electrochem. Soc., 89, 149, 1946.
8. T. P. May a. H. A. Hamble. Corrosion, 8, 50, 1952.
9. H. B. Bomberger, P. J. Combourolis a. E. H. Hutchinson, Journ. Elektrochem. Soc., 101, 442, 1954.
10. T. H. G. Monypenny, Stainless, Iron and Steel, 1, 269, 1951.
11. O. B. Eliss a. F. S. La Que, Corrosion, 7, № 11, 362, 1951.
12. И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков, Зав. лабор., 21, 1346, 1955.
13. В. Ф. Негреев, Коррозия нефтяных промыслов, Азнефтеиздат, Баку, 1951.
14. И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков, Журн. физ. химии, 30, 2724, 1956.
15. И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков, Журн. физ. химии, 31, 2328, 1957.

ON THE MECHANISM OF STAINLESS STEEL CORROSION IN NARROW SLITS AND CREVICES

I. K. Marshakov and *I. K. Rosenfel'd* (*Moscow*)

Summary

A study has been made of the corrosion and electrochemical behavior in narrow slits and crevices in 0.5 N NaCl solutions of the steels X28, X17, 2X13, NL with 3% Cr and low carbon steel. Steel with a 13—17% chromium content has been found to lose its passivity in narrow slits and crevices and to undergo considerable pitting corrosion.

The corrosion of the stainless steel in the crevice in contact with that in the bulk of the electrolyte increases greatly owing to the formation of active-passive cells, the anode of which is the metal in the crevice.

The function of such macrocouples has been studied and the cause of their appearance has been indicatel, being the hindered access in the crevice to oxygen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 1

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ КОБАЛЬТА

А. Н. Кузнецов, А. А. Шестопалова и Н. Ф. Кулиш

Кислородные соединения кобальта, как наиболее важные промежуточ-ıе продукты дальнейшей переработки этого металла, изучены недоста-чно. Из многочисленных окислов кобальта (CoO, Co_3O_4, Co_2O_3, Co_6O_7, $_4O_5$, Co_7O_{10} и др.) удалось индивидуализировать только три: CoO, $_3O_4$ и Co_2O_3 [1].

Также надостаточно изучен процесс восстановления окислов кобаль-, а восстановление Co_2O_3, по-видимому, никем не изучалось.

Подробный обзор работ по соединениям кобальта был дан в монографии Ф. М. Пе-льмана, А. Я. Зворыкина и Н. В. Гудима [1].

Имеющиеся в литературе данные по этому вопросу противоречивы. Так, например, . Г. Ключников [2], Ф. М. Перельман с сотрудниками [1] и др. считают, что окислы бальта склонны к образованию твердых растворов переменного состава.

В то же время Г. И. Чуфаров с сотрудниками [3] отрицают возможность образова-я твердых растворов Co_3O_4 — CoO и CoO — Co. Эти авторы показали, что равновес-я упругость кислорода при термической диссоциации Co_3O_4 не зависит от процент-го содержания кислорода в твердой фазе.

По данным работы [3] кинетическая кривая процесса восстановления Co_3O_4 водо-дом при давлении от 100 до 400 *мм* рт. ст. и при температурах от 200 до 350° С имеет лом в точке превращения Co_3O_4 в CoO. По мнению авторов [3], отмеченные выше нные говорят об отсутствии образования твердых растворов в процессе восстановле-я окислов кобальта и о двухступенчатом характере восстановления Co_3O_4 : $Co_3O_4 \rightarrow$ CoO и $CoO \rightarrow Co$.

Все эти факты привели нас к необходимости заняться более детальным следованием процесса восстановления окислов кобальта.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось в герметичной установке циркуляционного типа, исанной в [5]. Установка была несколько усовершенствована. Для регулировки тем-ратуры нагрева применен электронный терморегулятор.

В установку вмонтирован насос Лангмюра, манометр Мак-Леода, форконтакт для лее тонкой очистки газа-восстановителя от кислорода и сдвоенная компенсационная оретка, позволявшая проводить процесс восстановления более глубоко — вплоть металла.

Для исследования был применен препарат марки «ч. д. а.». Перед исследованием епарат нами длительное время выдерживался при 250° С в атмосфере кислорода до стоянного веса. По данным элементарного анализа он содержал ~ 50% Co_2O_3 и % Co_3O_4.

По данным же рентгеноструктурного анализа, проведенного нами, препарат имел шетку типа шпинели, совершенно аналогичную с решеткой Co_3O_4.

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного препарата (*а*) и Co_3O_4 (*б*). Co_3O_4 ı получали из исходного препарата путем прокаливания его в атмосфере воздуха ри 800° С до постоянного веса. Элементарный анализ Co_3O_4 подтвердил его состав.

Из рентгенограмм видно, (см. рис. 1а, б) что Co_3O_4 отличается от исходного епарата только более упорядоченной кристаллической решеткой. На рентгенограмме ис. 1,*б*) линии обозначены более четко. Таким образом нами проводилось исследова-е на препарате Co_3O_4, более или менее полно насыщенном кислородом, состав кото-го можно выразить в виде $Co_3O_4 \cdot O_y$.

Окисел стехиометрического состава Co_2O_3, очевидно, получить чрезвычайно трудно.

Порошок исходного окисла спрессовывался ручным винтовым прессом в таблетки сом около 0,5 *г*, диаметром 11 *мм* и толщиной около 3 *мм*. Восстановление проводилось дородом при давлении около 525 *мм* рт. ст. при 195, 220, 246, 271 и 296° С. езультаты опытов наносились на график в виде дифференциальных кинетических кри-ıх.

При построении дифференциальных кинетических кривых на оси абсцисс откл дывался объем потребленного водорода в миллилитрах, пересчитанный к нормальны условиям и на 1 *г* восстанавливаемого окисла, а на оси ординат — скорость процесс выраженная количеством миллилитров водорода, потребленным за 1 мин. 1 *г* исходно окисла.

На рис. 2 и 3 представлены примеры дифференциальных кинетически кривых процесса восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$ водородом при разных тем пературах.

Из рисунков следует, что окислы кобальта водородом восстанавлив ются легче, чем соответствующие окислы железа. Так, ниже 250° Fe_2O_3 практически не восстанавливается водородом [4], тогда как $Co_3O_4 \cdot$ С даже при 195° С восстанавливается со вполне измеримой скоростью

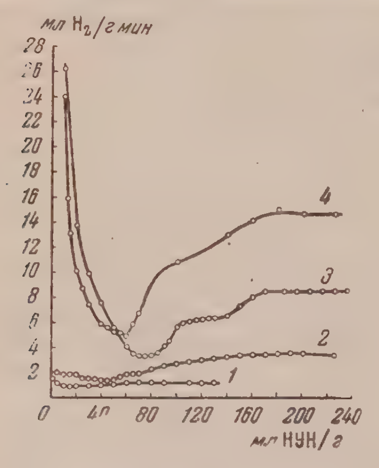


Рис. 2. Зависимость скорости восстановления Co_2O_3 водородом от степени восстановления при температурах: *1* — 195; *2* — 220; *3* — 246; *4* — 271°С

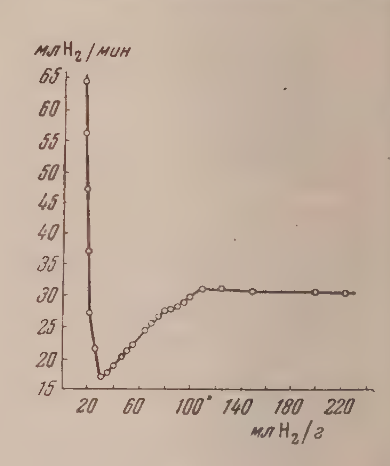


Рис. 3. Зависимость скорости восстановления Co_2O_3 водородом от степени восстановления при 296° С

Восстановление $Co_3O_4 \cdot O_y$ при данных температурах осуществляетс в две стадии. Г. И. Чуфаров с сотрудниками [3] показали, что Co_3O восстанавливается в две стадии: $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ и $CoO \rightarrow Co$. Нами установле но, что это имеет место только при температурах восстановления выш 300° С, при которых Co_3O_4 восстанавливается в две, а $Co_3O_4O_y$ соответ ственно—в три стадии. Следовательно, при восстановлении окислов ко бальта, как и в случае окислов железа, имеется такая температура, вы ше которой становится устойчивой фаза CoO, способная накапливатьс в восстанавливаемой твердой фазе. Особенности восстановления Co_3O_4O при температурах выше 300°С будут изложены в последующем сообщении

На дифференциальных кривых в точке превращения фаз имеет мест резкий излом. Однако точка излома кривой в зависимости от температуры восстановления значительно смещается в ту или другую сторону от тео ретической точки, соответствующей превращению $Co_3O_4 \cdot O_y$ в Co_3O согласно стехиометрическому расчету. Чем ниже температура, тем в боль шей степени точка излома кривой смещается в область более глубоког восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$ и все же не доходит до теоретической точки перехода $Co_3O_4 \cdot O_y$ в CoO (рис. 2 и 3). При высоких температурах это излом наступает даже несколько раньше теоретической точки превраще ния $Co_3O_4 \cdot O_y$ в Co_3O_4.

На первой стадии восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$ автокаталитическое раз витие процесса не имеет места, период индукции отсутствует. Реакци восстановления начинается максимальной скоростью, которая постепенн понижается до минимума в точке превращения соответствующих фаз.



Рис. 1. Рентгенограммы: *а* — исходного препарата, *б* — Co_3O_4

На второй стадии восстановления процесс имеет отчетливо выраженный ітокаталитический характер. При низких температурах 195—220° С ітокатализ выражен менее четко, чем при более высоких (271—296°).

При температурах выше 230° С на второй стадии восстановления, сразу за автокаталитической областью, скорость процесса примерно в два за меньше начальной скорости восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$.

При температурах же 220—230° С, наоборот, скорость процесса на орой стадии примерно в два раза больше начальной скорости восста- вления $Co_3O_4 \cdot O_y$.

На рис. 4 представлена зависимость $\lg(k \cdot 10^2)$ от $\frac{1}{T} 10^3$.

Значения k были взяты на степени восстановления в 45%.

Из графика видно, что в основном экспериментальные точки удовле- орительно укладываются на одной прямой, однако и на этом графике чки, отвечающие температуре 220—246° С, казались выше прямой, что говорит о том, о температурный коэффициент реакции в бласти 195—246° С выше, чем при более ысоких температурах.

Кажущаяся энергия активации процесса $_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O$, рассчитанная по ис. 4, равна 17,8 *ккал*.

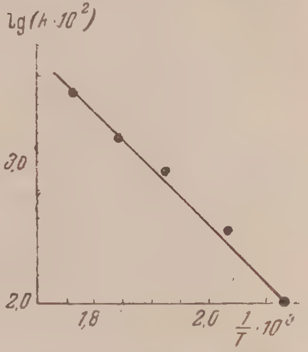


Рис. 4. Зависимость $\lg(k \cdot 10^2)$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$

Обсуждение результатов

В. И. Архаров [5] детально исследовал роцесс окисления железа, кобальта и дру- ıх металлов. Он пришел к выводу о том, что еакционная диффузия элементарных части- ек кобальта в решетках окисла в процессе кисления металла играет хотя и меньшую оль, чем в случае железа, но все же весьма ажную. Им было установлено, что в решетках окислов кобальта имеют- я более благоприятные условия для диффузии атомов кислорода, чем лементарных частичек металла, и все же кристаллохимия окислов кобаль- а весьма сходна с таковой для окислов железа.

Наши экспериментальные данные вполне убедительно говорят о боль- ом сходстве механизма восстановления окислов кобальта с механизмом осстановления окислов железа, наиболее вероятная схема которого пред- ожена В. А. Ройтером с сотрудниками [4].

В случае восстановления окислов кобальта, при наличии твердого аствора $Co_3O_4 \cdot O_y$ в процессе восстановления отсутствует необходи- ость в образовании зародышевых центров кристаллизации новой фазы $_3O_4$, поэтому реакция восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$ начинается сразу же аксимальной скоростью по всему объему образца в точках кристаллов, це кислород наиболее доступен для удаления, и период индукции отсутст- ует. По мере обеднения раствора кислородом скорость реакции все время онижается и достигает минимума в точке превращения соответствующих аз. С этого момента начинается образование зародышевых центров кристал- изации новой фазы металлического кобальта, а процесс строго локали- уется на границе раздела этих фаз и далее протекает по законам топо- имических реакций.

В процессе накопления фазы металлического кобальта, связанном в начительной степени с развитием реакционных цепей, увеличивается еакционная зона, и скорость процесса восстановления возрастает до пределенного максимума. Затем кристаллы металлического кобальта, о мере роста, сливаются, уменьшается реакционная зона, а следователь- о, понижается и скорость процесса.

Нисходящие ветви кривых на графиках нами не даны, потому что э привело бы к сильному уменьшению масштаба графиков и не внесло б большей ясности в сущность кристаллохимических превращений.

Наряду с большим сходством кинетических закономерностей процес восстановления окислов кобальта с кинетическими закономерностям процесса восстановления окислов железа, есть и существенные отличи

Как отмечалось выше, начальная скорость процесса восстановлени $Co_3O_4 \cdot O_y$ при температуре выше 230° С примерно в 2—3 раза больш скорости процесса на второй стадии — сразу же за автокаталитическо областью. При температуре 220—230° С скорость на второй стадии пр мерно в 2 раза больше начальной, а при температуре 195° С и ниже и лома кривой не наблюдается, и процесс протекает с незначительной, п стоянной скоростью.

Кроме того, если появляется излом кривой при соответствующих тем пературах, то он, в отличие от восстановления Fe_2O_3, меняет свое пол жение на кривой, смещается или в область более глубокого восстановл ния при низких температурах, или наступает раньше расчетной точк превращения $Co_3O_4 \cdot O_y$ в Co_3O_4. Эту закономерность нельзя объяснит недостатками эксперимента, связанными с тем, что при высоких темпера турах скорость процесса велика, и до начала отсчета успевает восстан виться образец на ту или иную глубину. Чтобы предупредить эту ошибк нами была проведена серия опытов при давлении водорода в 100 *мм* р ст., отсчет скорости проводили через 10 сек. В этих условиях скорост процесса была мала, и все же закономерность повторялась.

Нам кажется, что смещение излома кривой и отсутствие автокатализ при температурах ниже 195° С также нельзя объяснить явлениями адсор ции H_2 и H_2O, с одной стороны, на $Co_3O_4 \cdot O_y$ и Co_3O_4, а с другой — н Co_3O_4 и Co.

По нашему мнению, особенность кинетических закономерностей про цесса восстановления окислов кобальта, как и в случае восстановлени окислов железа, связана с кристалло-химическими превращениями вос станавливаемых твердых фаз, со своеобразной реакционной диффузие элементарных частичек кристаллических решеток восстанавливаемых окис лов. Мы предлагаем следующую схему механизма восстановления фаз $Co_3O_4 \cdot O_y$, которая, по нашему мнению, хорошо объясняет полученны экспериментальные данные:

$$xCo_3O_4 \cdot O_y \xrightarrow{+xH_2} xCo_3O_4 \cdot O_{(y-1)} \xrightarrow{+xH_2} xCo_3O_4 \cdot O_{(y-2)} \xrightarrow{+\dots+}$$

$$\xrightarrow{+\dots+} xCo_3O_4 \cdot O_{(y-k)} \xrightarrow{+x(n-k)H_2} xCo_3O_4 \cdot O_{(y-n)} \text{ (1-я стадия)}$$

$$xCo_3O_4 \cdot O_{(y-n)} \xrightarrow{+x(y-n+1)H_2} \begin{cases} \nearrow +xCoO^* \\ \rightarrow xCoO^* \\ \searrow xCoO^* \end{cases} \xrightarrow{+xH_2}$$

$$\xrightarrow{+xH_2} xCo^* \xrightarrow{+xCo_3O_4O_{(y-n)} + x(y-n)H_2} \begin{cases} \nearrow xCoO^* \\ \nearrow xCoO^* \\ \rightarrow xCoO^* \\ \searrow xCoO^* \end{cases} \xrightarrow{+xH_2}$$

$$\xrightarrow{+xH_2} xCo^* \rightarrow x\,Co_{крист} \text{ (2-я стадия).}$$

Как CoO^*, так и Co^* мы не рассматриваем в виде изолированных частичек на поверхности кристалла, а рассматриваем их как временно, в процессе восстановления, образующиеся активные участки кристалла, приводящие к разрушению его.

Из литературных данных [2,4] известно, что фаза Co_3O_4 также не отличается такой строгой гомогенностью, как Fe_3O_4, для нее устойчив окисел состава $Co_3O_{3,98}$ или еще несколько более обедненный кислородом.

По этой причине кристаллическая решетка $Co_3O_4 \cdot O_y$, аналогичная $_3O_4$, при низких температурах восстановления сохраняется не только лоть до отнятия количества кислорода, способного связать 22,5 *мл* H_2, о соответствует превращению 1 *г* $Co_3O_4 \cdot O_y$ в Co_3O_4, но и несколько льшего; причем чем ниже температура восстановления, тем больше, агодаря замедленной реакционной диффузии элементов решетки, заржцвается ее перестроение, т. е. это перестроение происходит в области лее глубокого восстановления фазы $C_3Co_3O_4 \cdot O_y$, чем при высоких темратурах, за точкой изменения стехиометрического состава $Co_3O_4 \cdot O_y$ Co_3O_4.

Иначе говоря, при низких температурах восстановления процесс нанает протекать по второй стадии приведенной схемы только при $y<n$. агодаря этому скорость процесса восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$ от максильного значения постепенно понижается и имеет минимальное значение точке начала перестроения решеток, где течение процесса энергетически труднено. С этого момента возникают зародышевые центры кристалзации новой фазы — металлического кобальта. Образование центров исталлизации кобальта и рост кристаллов происходят во времени, что рождает период индукций процесса.

Вполне возможно, что при очень низких температурах восстановления 95° и ниже) настолько сильно заторможена реакционная диффузия чаичек металла решетки, что она практически не сказывается на процессе сстановления, а восстановление идет только за счет отнятия кислорода, иффундирующего из объема кристаллика к реакционной поверхности, остов решетки сохраняется вплоть до значительного отнятия кислорода. о этим причинам при 195° С скорость процесса мала и практически не еняется в зависимости от степени восстановления, кинетическая кривая иеет форму почти прямой. Кристаллохимические превращения, связане с энергетическими затруднениями, перестают лимитировать процесс агодаря тому, что воспроизводство атомов кобальта крайне мало, и оцесс лимитируется актом реагирования кислорода с водородом и алением H_2O.

Заслуживает пристального внимания кривая, снятая в серии опытов и температуре 220° С. При этой температуре скорость процесса на второй адии примерно в два раза больше начальной скорости. Очевидно, только и этой температуре (220—230° С) реакционная диффузия частичек мелла исходной решетки полностью обеспечивает течение процесса через акт:

$$x\mathrm{Co_3O_4 \cdot O}_{(y-n)} \xrightarrow{+x\mathrm{Co}^*+x(y-n)\mathrm{H_2}} \begin{cases} x\mathrm{CoO}^* + \xrightarrow{x\mathrm{H_2}} x\mathrm{Co}^* \rightarrow x\mathrm{Co}_{\text{крист}}\ , \\ x\mathrm{CoO}^* \\ x\mathrm{CoO}^* \\ x\mathrm{CoO}^* \end{cases}$$

ак более энергетически выгодный.

При более высоких температурах, благодаря большой подвижности еакционной диффузии) элементов решетки исходного окисла и быстрому спроизводству атомов кобальта, зародышевые центры кристаллизации таллического кобальта возникают еще при наличии в исходном окисле астворенного кислорода, и процесс начинает протекать по второй стаи приведенной схемы уже при $y>n$.

Кроме того, при высокой температуре идет процесс непосредственного тнятия кислорода и от $Co_3O_4 \cdot O_y$, и от Co_3O_4:

$$\mathrm{Co_3O_4} \xrightarrow{+\mathrm{H_2}} \begin{cases} \mathrm{CoO}^* \\ \mathrm{CoO}^* \\ \mathrm{CoO}^* \end{cases} \xrightarrow{+\mathrm{H_2}} \mathrm{Co}^* \rightarrow \mathrm{Co}_{\text{крист.}}\ .$$

о как и в случае окислов железа, наименее энергетически выгодным вляется акт отнятия кислорода водородом от Fe_3O_4, так и в случае вос-

становления окислов кобальта, наименее энергетически выгодным . ляется акт отнятия кислорода водородом от Co_3O_4, поэтому он им место только при относительно высоких температурах; при низких в основном разрушение устойчивой решетки Me_3O_4 идет через акт:

$$Me_3O_4 \xrightarrow{+Me^*} \begin{cases} MeO^* \\ MeO^* \\ MeO^* \\ MeO^* \end{cases},$$

который выгоднее даже акта отнятия водородом растворенного кислор(от $Co_3O_4 \cdot O_y$.

В результате этого при 220—230° С скорость восстановления Co_3 до Co больше, чем начальная скорость восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$ Co_3O_4. При высоких температурах соотношение скоростей меняет(

Выводы

1. Исследована кинетика восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$ водородом п разных температурах.

2. Показано, что окислы кобальта водородом восстанавливаются п более низкой температуре, чем соответствующие окислы железа.

3. Установлено, что $Co_3O_4 \cdot O_y$ восстанавливается в две стадии, Co_3O_4 — в одну.

4. Установлено, что процесс восстановления $Co_3O_4 \cdot O_y$ протека неавтокаталитически.

5. Показано, что автокаталитическое развитие процесса восстановл ния Co_3O_4 в значительной степени связано с цепным характером про' кания его.

6. Кажущаяся энергия активации процесса восстановления Co_3 оказалась равной ~17,8 *ккал.*

7. Предложена и обсуждена схема механизма восстановления окисл кобальта, согласующаяся с полученными экспериментальными данным

8. Показано, что схема механизма восстановления окислов кобаль имеет большое сходство с таковой для восстановления окислов желе [4].

Днепропетровский
химико-технологический институт

Поступила
1.X.1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин и Н. В. Гудима, Кобал Изд-во АН СССР, 1949.
2. Н. Г. Ключников, Руководство по неорганич. синтезу, Госхимиздат, 19
3. Г. И. Чуфаров, М. Г. Журавлева и Е. П. Татиевская, ДА СССР, ОТН, 73, № 6, 1950.
4. В. А. Ройтер, В. А. Юза А. Н. Кузнецов, Журн. физ. химии, 25, 960, 19
5. В. И. Архаров, Окисление металлов, Металлургиздат, 1945.

THE KINETICS AND MECHANISM OF THE REDUCTION OF COBALT OXIDES

A. N. Kuznetsov, A. A. Shestopalova and *N. F. Kulish (Dnepropetrovsk)*

Summary

The rate of reduction of $Co_3O_4O_y$ by hydrogen has been studied at various temper tures. The reduction has been shown to take place at lower temperatures than for the c responding iron oxides. $Co_3O_4O_y$ has been found to be reduced in two stages and Co_3 in a single stage.

The autocatalytic development of the Co_3O_4 reduction process has been shown to l related in a large degree to its chain character.

The apparent activation energy of the process $Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O$ w determined to be equal to ~17,8 *kg.cal.*

A mechanism of the reduction of the cobalt oxides has been proposed and discusse that is in agreement with the experimental data obtained. The mechanism has be shown to be quite similar to that for the reduction of iron oxides [4].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В КИСЛОРОДЕ

Р. И. Назарова

Вопрос об окислении металлов, являющихся электродами в цепи тлею-его разряда, представляет несомненный интерес как для выяснения ме-анизма процесса, так и с практической точки зрения в связи с уточнением лияния электрического поля на коррозионную стойкость материалов. месте с тем до сих пор ему не уделено достаточного внимания (см. —3]).

В ряде работ изучался механизм электролитического окисления алю-иния и тантала [4—9]. Однако возможность протекания в этих условиях обочных реакций сильно затрудняет интерпретацию экспериментальных анных.

В настоящей работе приводятся некоторые данные, характеризующие оведение алюминия, железа, меди, магния и цинка в условиях тлею-его разряда в кислороде. Окислы этих металлов сильно отличаются по воим электрическим и другим свойствам.

Экспериментальная часть

Процесс изучался с использованием трех методов. Кинетические исследования роводились при помощи весового и объемного методов. Результаты исследования ско-ости окисления металлов сопоставлялись с данными структурного анализа, осущест-ленного электронографическим методом. Основное внимание в работе было уделено изу-ению поведения металлов, являющихся анодами в цепи тлеющего кислородного разряда. этом случае можно ожидать ускорения процесса окисления, тогда как при включении еталла в качестве катода влияние электрического поля должно быть противопо-ожным.

В работе П. Д. Данкова и Д. В. Игнатова [10] электронографическим методом было оказано, что на алюминии, независимо от того, является он анодом или катодом в цепи леющего кислородного разряда, возникает окисная пленка. Установленную интен-ификацию процесса окисления авторы отнесли за счет более активной в этих условиях азовой окислительной среды.

Настоящее исследование было выполнено по предложению П. Д. Дан-ова с целью получения количественных данных, характеризующих роцесс окисления некоторых металлов, служащих в качестве анода и атода в цепи тлеющего кислородного разряда.

М е т о д и к а и с с л е д о в а н и я. В объемном методе количество связанного еталлом кислорода определялось по уменьшению давления кислорода, которое изме-ялось манометром Мак-Леода. Кислород, необходимый для процесса окисления ме-аллов, получался разложением марганцовокислого калия. Очистка кислорода от во-яных паров и углекислоты осуществлялась при помощи едкого кали. Оставшиеся римеси вымораживались жидким кислородом. Исследовавшиеся образцы металлов олучались в виде тонких пленок методом испарения и конденсации металла в вакууме а поверхности стекла. Общее количество испаряемого металла бралось из расчета по-учения на стенках трубки слоя толщиной в 2000 Å. Испарение металла осуществля-ось в стеклянном приборе цилиндрической формы. Слой железа получался испаре-ием железной проволоки, расположенной по оси прибора. Слои других металлов по-учались испарением тонких полосок металла, помещенных в петли вольфрамовой роволоки, также расположенной по оси прибора. Для получения равномерного по олщине слоя полоски металла располагались на равном расстоянии друг от друга. Во избежание искривления расположенной по оси прибора проволоки при ее удлинении от нагревания нижний контакт делался подвижным в виде спирали, скользящей по металлическому стержню.

Электродами при осуществлении тлеющего разряда служил полученный описа ным выше методом слой металла и алюминиевая проволока диаметром 1 *мм*, распол женная по оси прибора.

Тлеющий кислородный (аномальный) разряд осуществлялся при помощи кен тронного выпрямителя. Напряжение на электродах составляло 360—400 V, сила ра рядного тока порядка 12 mA. Исходное давление в 0,8 *мм* рт. ст. задавалось пут впускания определенной порции кислорода. Схема прибора приведена на рис.

Использованный в первой серии опытов объемный метод отличается достаточн надежностью. Однако для получения точных данных этим методом необходимо прим нять образцы с большой поверхностью, которая была порядка 200 *см*². Следует о метить, что и происходящие в объеме газа процессы рекомбинации несколько затру няют оценку результатов. В целях изучения процесса окисления массивных обра цов был разработан более точный прямой метод взвешивания.

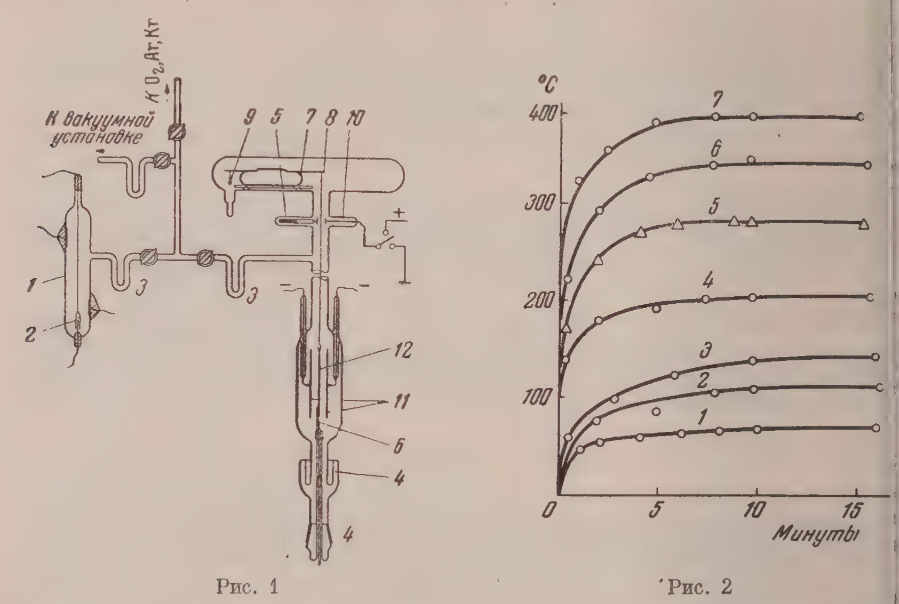


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Схема установки. *1* — разрядная трубка; *2* — скользящий контакт; *3*, *4* — ловушка с жидким O_2; *5* — сердечник электромагнита; *6* — термопара; *7* — рам кварцевых весов; *8* — коромысло; *9* — противовес, *10* — арретир весов и электриче ский контакт

Рис. 2. Изменение температуры анода со временем при различных плотностях тока *1* — 0,5; *2* — 1; *3* — 1,8; *4* — 2; *5* — 2,6; *6* — 3,3 и *7* — 4 mA

В весовом методе скорость окисления определялась по привесу образца в единиц времени. Привес регистрировался по показаниям вакуумных кварцевых коромысло вых микровесов с чувствительностью $5 \cdot 10^{-7}$ *г*, описанных ранее [11]. Особенность этой конструкции прибора являлась возможность проведения опытов по окислению в условиях использования взвешиваемого образца в качестве анода или катода в цепи тлеющего кислородного разряда. Давление кислорода в системе поддерживалось около 0,8 *мм* рт. ст. Поверхность образца была порядка 20—60 *см*². Расстояние между элек тродами 2 *см*. Особое внимание было уделено чистоте исходной поверхности. С этой целью использовался метод очистки металла в условиях тлеющего разряда в атмо сфере инертного газа. Наряду с использованием массивных образцов изучалось окис ление полученных в вакууме свежеконденсированных пленок металла.

Сопоставление результатов весового и объемного методов осложняется тем, что плотность разрядного тока на исследовавшихся образцах была неодинаковой. Это различие вызывалось необходимостью применения в объемном методе больших поверх ностей при невозможности повышения соответствующей силы тока, ввиду наступающего перегрева другого, малого по своим размерам электрода: увеличение же размеров вто рого электрода нельзя было допускать из-за возрастания ошибки, связанной с погло щением им кислорода.

Структура окисла, возникающего при окислении в разряде, устанавливалась по данным электронографического анализа. Для этого использовались образцы, получен ные путем конденсации металлического пара в вакууме на свежем сколе слюды. От слоенные путем постепенного погружения в воду пленки вылавливались затем на электроды, имеющие отверстия 0,5 *мм* в диаметре. Тонкие 300—400 Å прозрачные

…ики перекрывающие отверстия, подвергались электронографическому исследо…ию на прохождение. От каждого образца до окисления снималась контрольная …ктронограмма, с которой сравнивались электронограммы, полученные после окис…ия этого же образца в условиях разряда.

Для изучения влияния нагревания, происходящего в условиях разряда, на ско…ть окисления, особенно при повышенных плотностях тока (порядка 2—4 mA/$см^2$), …ледовалась зависимость температуры образца, служащего в качестве анода, от …ности разрядного тока. Анализ температурного режима осуществлялся в весовой …бке. Температура, развивающаяся в условиях разряда на аноде, измерялась …по-константановой термопарой, введенной через шлиф. Образец надевался на два …рдевых держателя и термопару, расположенные в одной плоскости. Для опре…ения температуры электрода при заданном режиме ставились контрольные опыты …бразцами из металлов, плавящихся при интересующих температурах. В наших …ловиях температура образца устанавливается через 5—10 мин. от начала опыта. Ре…льтаты этого исследования представлены на рис. 2. При плотности разрядного тока …A/$см^2$ температура всего образца не правышала 100° С. Температура образца, слу…щего в качестве катода, в таких же условиях на 130° С выше.

В связи с отмеченной возможностью повышения температуры анода, при приме…нии более высоких плотностей тока необходимо было в данные по окислению метал…в в этих режимах внести поправки на влияние температуры. С этой целью при по…щи весового метода была исследована скорость окисления железа и алюминия при …вышенных температурах (70—130° С), которых мог достигать образец в условиях …чавшихся плотностей тока.

Образцы предварительно обезгаживались и прогревались до постоянного веса. …разец доводился затем до желаемой температуры в атмосфере аргона, который заме…ился на кислород такого же давления.

При 70° С на 1 $см^2$ поверхности железа поглощалось $0,18 \cdot 10^{-6}$ г кислорода, что …тветствует толщине окисной пленки γ-Fe_2O_3 порядка 12 Å. Дальнейшее окисление …и 130° С заканчивается образованием предельной окисной пленки весом $0,45 \cdot 10^{-6}$ …$м^2$ (30 Å) при расчете на видимую поверхность металла.

Окисление алюминия при таких температурах также мало заметно, толщина обра…ющейся за такое же время окиси (при 120° С) порядка 30 Å.

Результаты исследования. Исследование ско…рсти окисления металла, являющегося анодом в це…и тлеющего разряда. При помощи весового метода изучалась ско…сть окисления меди, алюминия и железа. Результаты опытов приведены …рис. 3—5.

Для того чтобы избежать влияния повышения температуры на процесс …исления в разряде, которое проявляется наряду с влиянием электри…ского поля, основная серия опы…в проводилась при плотности тока …6 mA/$см^2$.

Объемным методом изучалась …орость окисления меди, железа, …юминия, магния и цинка. Резуль…ты опытов приведены на рис. 6.

В этих опытах плотность тока в …пи разряда равнялась 0,06 mA/$см^2$ … расчета на видимую поверхность, …вную 200 $см^2$.

Как видно из рис. 6, при окис…нии алюминия и железа, магния и …нка был обнаружен, как весовым, …к и манометрическим методом, пре…л окисления, наступающий через 30 мин. При увеличении плотности …зрядного тока в 1,5 — 2 раза процесс снова продолжается. …редел окисления меди не наступает даже через 9 час. от начала опыта.

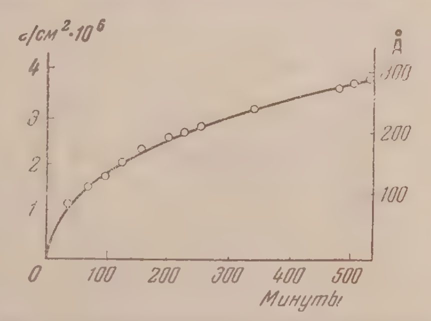


Рис. 3. Окисление меди при плотности тока 0,6 mA

Исследование скорости окисления металла, …вляющегося катодом в цепи тлеющего разряда. …лияние разряда на катоде на скорость окисления определялось при по…щи объемного метода. Плотность разрядного тока была такой же, как …при окислении на аноде. Из данных рис. 7 видно, что условия окисления … катоде существенно иные, чем в случае анода. На катоде для всех изу-

ченных металлов было обнаружено появление предельной окиси пленки. При последующем увеличении плотности тока в 1,5—2 раза возновления процесса окисления не наблюдалось. Повышению тока соответствуют точки *а*, *б*, *в* на рис. 7. В случае алюминия окисление наблюдалось даже при увеличении плотности тока в 3—4 ра

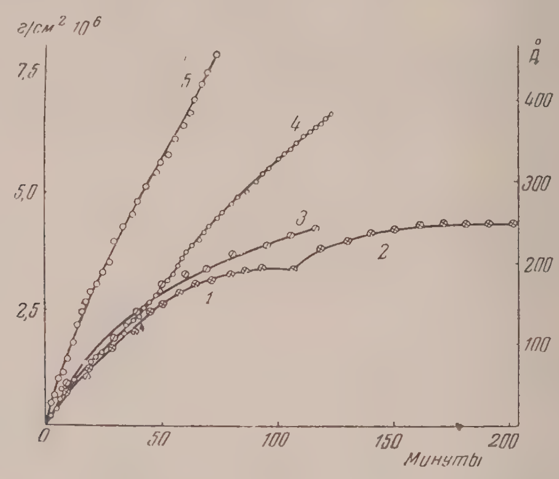


Рис. 4. Окисление алюминия при различных плотностях тока: *1* — 0,6; *2* — 1; *3* — 2; *4*—3 и *5*—4 mA

Наблюдавшееся для меди и железа незначительное возрастание окислени при повышении плотности тока в 5 раз можно объяснить повышение температуры всего образца. Это же повышение температуры для алюмини оказывается недостаточным для развития процесса.

Если окисленный металлический катод сделать положительным полюсом в цепи разряда, наблюдается дальнейшее интенсивное окислени подобное тому, какое имело бы мест в случае, если бы металл первоначальн но был присоединен в качестве анод (точки *г*, *д*, *е* на рис. 7).

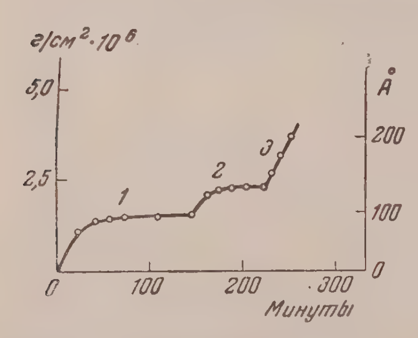


Рис. 5. Окисление железа при различных плотностях тока: *1* — 0,6; *2*— 1 и *3* — 2,5 mA

Некоторые структурные характеристики окисных пленок на металлах, образующихся в условиях работы их в качестве электродов разрядной трубки. Приготовление образцов для электронографического исследования описано выше.

Электронограммы от пленки алюминия, окисленной в условиях анода при плотности разрядного тока 0,6 mA/*см*², содержали резкие отражения от алюминия и диффузные отражения от новой фазы — аморфной окиси алюминия (рис. 8, *а*). С увеличением плотности разрядного тока (2 mA/*см*²) интенсивность диффузных колец, характерных для аморфной окиси алюминия, увеличивается (соответствующие межплоскостные расстояния $d = 3{,}3$ Å и $d = 1{,}4$ Å).

Иная картина наблюдается при окислении алюминиевых пленок при использовании их в качестве катода. В этом случае при плотности тока $\sim 0{,}6$ и ~ 2 mA/*см*² образуется кристаллическая окись алюминия

рис. 8, *б*), подобная той, которая возникает на алюминии при нагреве го на воздухе до температуры 600° С.

Расчет электронограмм, характеризующих строение окисных пленок а меди, показывает, что в условиях работы медного анода образуется кись Cu_2O (рис. 8, *в*). Электронограмма от пленки меди, работавшей качестве катода разрядной трубки (рис. 8, *г*), совершенно сходна с электронограммой от пленки меди, окисленной на воздухе при 500° С. В обоих случаях наблюдается картина, характерная для CuO.

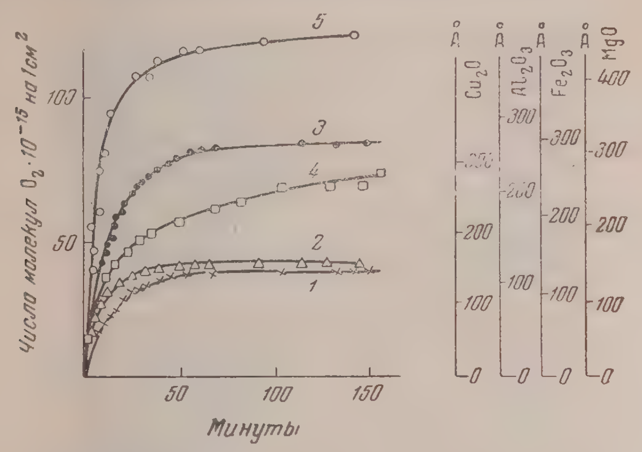


Рис. 6. Окисление: *1* — железа; *2* — цинка; *3* — алюминия; *4* — меди и *5* — магния

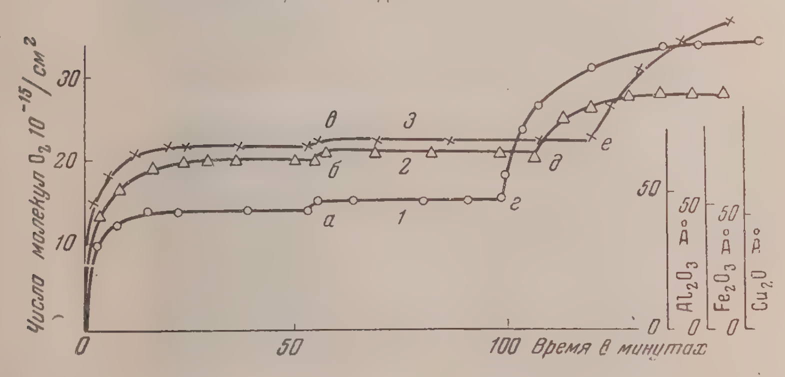


Рис. 7. Окисление: *1* — алюминия, *2* — железа и *3* — меди в условиях катода

Подобная идентичность в строении окислов указывает, по-видимому, на то, что причиной интенсификации процесса на катоде, так же как и в случае алюминия, является повышение общей температуры образца.

Так же как и в случае алюминия, электронограммы от пленок железа, подвергавшихся окислению на аноде разрядной трубки, содержат резкие отражения, характерные для железа, и диффузные отражения от окиси. Как было показано П. Д. Данковым и Н. А. Шишаковым [12], при комнатной температуре образуется окись γ-Fe_2O_3. Константа решетки $a = 8{,}32$ Å. Наиболее интенсивные линии этой окиси соответствуют межплоскостным расстояниям 2,5 и 1,5 Å, что очень близко совпадает с полученными нами данными. Отсюда следует, что возникающая при окислении в разряде в условиях анода окисная пленка близка по структуре к естественной пленке, описанной упомянутыми авторами (рис. 8, *д*).

Обсуждение результатов

Из приведенного экспериментального материала следует сделать заключение, что независимо от того, является ли исследуемый металл анодом или катодом в цепи тлеющего кислородного разряда, толщина окисной пленки оказывается на нем в десятки раз большей, чем при окислении на воздухе.

Повышение интенсивности окисления всех металлов, являющихся электродами в условиях тлеющего разряда, может происходить вследствие следующих причин:

Влияние ионизированной окислительной газовой среды (возле анода: O^-, O_2^-, O_3, O; возле катода: O_2^+, O_3, O).

Концентрирование в условиях разряда активных частиц кислорода вблизи поверхности электродов.

Влияние электрического поля на процессы в пленке окиси (движение электронов, металлических ионов и ионов кислорода).

Влияние локальных перегревов, возникающих в результате ударов ионов кислорода о поверхность электродов, которое особенно сказывается на процессе окисления в условиях катода.

При систематическом исследовании окисления мтеллов в разряде было выявлено различие в характере процессов окисления на аноде и катоде.

При окислении металлов, служащих анодами в цепи разряда, каждый металл ведет себя различно, по-видимому, в соответствии со свойствами образующейся на нем окиси. Характер же окисления в условиях катода оказывается почти одинаковым для всех изученных металлов.

Повышение интенсивности окисления металла в условиях катода следует, по-видимому, отнести за счет действия наиболее сильного фактора — локальных перегревов вследствие ударов кислородных ионов о поверхность катода; как известно, падение напряжения вблизи катода в сотни раз больше, чем в области, примыкающей к аноду [13]. В согласии с этим находятся и данные структурного анализа, установившие идентичность строения окислов, возникающих на катоде разрядной трубки, с окислами, образующимися на этих же металлах при высоких температурах.

Приведенные выше данные, характеризующие окисление металлов в условиях анода в цепи тлеющего кислородного разряда, выявляют резкое отличие в поведении меди и остальных трех металлов.

Окисление меди (рис. 3), как это показали соответствующие расчеты, подчиняется кубическому закону; заметного замедления процесса не обнаруживалось даже после 9 час.

Совершенно иначе протекает процесс в случае Fe, Al, Mg и Zn. Окисление этих металлов следует логарифмическому закону. При плотности тока, рассчитанной на видимую поверхность, порядка 0,06 $mA/см^2$ для образцов в объемном методе и 0,6 $mA/см^2$ — для образцов весового метода, а через 40—70 мин. наступало резкое замедление процесса окисления.

Различие в поведении отдельных металлов при работе их в качестве анодов в цепи тлеющего кислородного разряда, по-видимому, может быть понято на основе различия свойств образующихся на них окислов. Электрическое поле, возникающее в окисле, в зависимости от типа окисла различным образом может сказываться на движении в нем положительных и отрицательных ионов. Действительно, в случае меди образующаяся на поверхности в условиях разряда закись меди является полупроводником с избытком кислорода, т. е. дырочного типа.

Окислы же железа и цинка характеризуются избытком металла в решетке, являясь полупроводником *n*-типа.

Можно предположить, что детальное рассмотрение свойств этих полупроводников позволит объяснить характерное отличие влияния электрического поля на процесс их окисления.

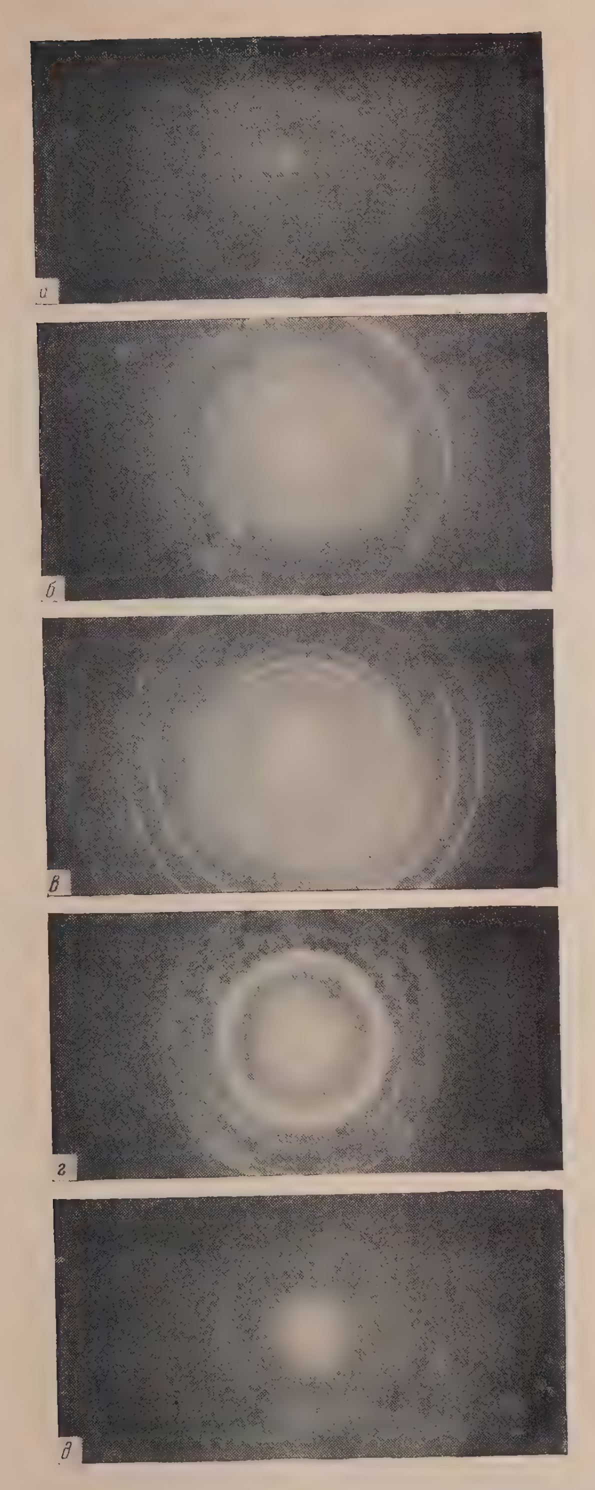


Рис. 8. Электронограммы: *а* — окисленной пленки алюминия в условиях анода при плотности тока, 2 mA; *б* — то же в условиях катода при плотности тока 2 mA; *в* — пленки меди, окисленной в условиях анода при плотности тока 0,6 mA; *г* — то же в условиях катода при той же плотности тока; *д* — пленки железа, окисленной в условиях анода при плотности тока 0,6 mA

Выводы

1. Исследована кинетика процесса окисления меди, алюминия, же-еза и частично магния и цинка, при использовании их в качестве элект-одов в цепи тлеющего кислородного разряда при помощи весового (квар-евые коромысловые микровесы с чувствительностью $5 \cdot 10^{-7}$ *г*) и объем-ого методов.

2. Установлено, что при окислении металлов, служащих анодами цепи тлеющего разряда, каждый металл ведет себя различно, по-види-ому, в соответствии со свойствами образующейся на нем окиси.

Кинетические кривые, характеризующие окисление меди, служащей нодом, в цепи тлеющего разряда при плотности разрядного тока 0,06—;6 mA/*см*² удовлетворяет кубическому закону.

Кинетические кривые, характеризующие окисление алюминия, же-еза, магния и цинка, при таком же режиме подчиняются логарифмиче-кому закону.

3. Определена структура окисей, возникающих при окислении в раз-ряде электронографическим методом.

4. Характер окисления в условиях катода оказывается почти одинако-ым для всех изученных металлов. Это находит объяснение в том, что ос-овным фактором, приводящим к интенсификации процесса окисления, вляется локальный нагрев катода вследствие ударов ионов кислорода поверхность. Это подтверждается сходством структуры окиси, образую-цейся при окислении катода со структурой окиси, образующейся при кислении металла на воздухе при высоких температурах.

5. Полученные экспериментальные данные по окислению металлов свя-ываются в работе с отличиями в электрических свойствах окисных пленок характер проводимости). Обнаруживаемые отличия в поведении отдель-ых металлов в условиях тлеющего кислородного разряда могут явиться ополнительным материалом для понимания механизма процесса окисле-ия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
3.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Kubaschewski a. B. E. Hopkins, Oxidation of Metals and Alloys, London, Butterworths Sci. Publ., 1953.
2. K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, band II. Springer verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, 1955.
3. T. B. Grimley, Chemistry of the Solid State. W. E. Carner edit., 1955, стр. 336.
4. Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, Труды Инст. физ. химии, вып. 11, Исследования по коррозии металлов, 1, Из-во АН СССР, М., 1951, стр. 110.
5. Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, Журн. общ. химии, 12, 433, 1942.
6. A. J. Dekker a. W. Ch. Van Geel, Philips Res. Rep., 2, 313, 1947.
7. Charlesby, Acta Met., 1, N 3, 340; 348; 1953.
8. D. A. Vermilyea, 1, № 3, 282, 1954.
9. Hoar a. Price, Trans. Farad. Soc., 34, 867, 1938.
10. П. Д. Данков и Д. В. Игнатов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 234, 1949.
11. Р. И. Назарова, Отчеты ИФХ АН СССР за 1951 г.
12. П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, 1225, 1938.
13. Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.—Л., 1947.

A STUDY OF THE OXIDATION OF METALS UNDER THE CONDITIONS OF GLOW DISCHARGE IN OXYGEN

R. I. Nazarova (Moscow)

Summary

A kinetic study has been made of the oxidation of copper, aluminum, iron and to a less extent of magnesium and zinc, serving as electrodes in the oxygen glow discharge circuit, with the aid of a gravimetric (quartz beam microbalance with a sensitivity of $5 \cdot 10^{-7}$ *g*) and a volumetric method. It has been shown in argeement with the data of P. D. Dankov and D. V. Ignatov that an intensive oxidation occurs in this case exceeding by tens of times that in air.

It has been established that in the oxidation of metal anodes in the oxygen glow discharge each metal behaves differently, evidently in accordance with the properties of the oxide formed on it. The rate curves describing the oxidation of copper serving as anode in the glow discharge circuit for a discharge current density of 0.06—0.6 mA/cm^2 follow a cubic law. Under the same conditions the oxidation rate curves for aluminum, iron, magnesium and zinc are of a logarithmic character.

The structure of the oxides formed on oxidation in the discharge was determined with the aid of an electron diffraction method.

The character of the oxidation process, when the metal is the cathode, is almost the same for all the metals investigated. This is explained in that the factor mainly responsible for the intensification of the process is the local heating of the cathode owing to impact of the oxygen ions on the surface. This is substantiated by the similar structure of the oxides formed on oxidation of the cathode and on the high temperature oxidation of the metal in air.

The experimental data on the oxidation of metals are correlated in the study with differences in the electrical properties of the oxide films (the nature of the conductivity). The difference in behavior of the individual metals in the glowing oxygen discharge may serve as additional material to aid in the understanding of the mechanism of the oxidation process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 1

К ВОПРОСУ О ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ЗАМОРОЖЕННЫХ РАДИКАЛОВ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ СТЕКЛОВИДНОГО ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПАРОВ ВОДЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков, Л. И. Некрасов и И. И. Скороходов

К настоящему времени появилось достаточно много работ, посвященных низкотемпературному взаимодействию паров воды или перекиси водорода, диссоциированных в электрическом разряде, а также взаимодействию атомарного водорода с кислородом или озоном [1—9]. Эти реакции, как известно, приводят к образованию так называемого стекловидного вещества. Наиболее интересным свойством этого вещества является его разложение при повышении температуры приемника. Несмотря на явно экзотермический характер разложения, сопровождающегося бурным выделением кислорода, в литературе до сих пор отсутствуют прямые калориметрические определения теплоты процесса разложения.

Охара [10] обнаружил, что разложение стекловидного вещества * складывается из разложения в твердой фазе (от — 115° до — 61°) и разложения в жидкой фазе (выше — 61°). Температурой плавления стекловидного вещества, по определению Охара, является — 61°. Вычисленные энергии активации этих процессов оказались соответственно равными 1,5 и 17,0 *ккал/моль*. В дальнейшем данные [10] были в общем подтверждены в работе одного из авторов статьи [6]**, который связывал первый процесс разложения с реакцией свободных замороженных радикалов HO_2 в твердой фазе:

$$2HO_2 = H_2O_2 + O_2 \qquad (1)$$

$$(E_{\text{акт}} = 1{,}4 \text{ ккал/моль})$$

а второй процесс — с разложением высшей перекиси водорода в растворе

$$H_2O_4 = H_2O_2 + O_2 \qquad (2)$$

$$(E_{\text{акт}} = 8{,}0 \text{ ккал/моль}).$$

Оценка теплоты разложения соединения H_2O_4 по уравнению (2), произведенная Охара, дала величину, большую чем 55 *ккал/моль*.

Как сообщил Боун [11], в 1953 г. Гогг произвел разложение стекловидного вещества в калориметре. Он обнаружил лишь небольшой тепловой эффект около 300 *кал* и приписал его изменению агрегатного состояния системы H_2O — H_2O_2. Однако более подробного сообщения об этой работе не последовало.

В настоящей статье приводятся результаты калориметрического определения тепловых эффектов, сопровождающих разложение стекловидного вещества, полученного из диссоциированных в электрическом разряде паров воды. Нами был применен метод непрерывного нагрева в адиабатических условиях, который позволяет сравнительно быстро и надежно определять тепловые эффекты.

---

* По мнению Охара, в состав стекловидного вещества входило соединение H_2O_4, которое и разлагалось при повышении температуры.

** Работа выполнялась под руководством Н. И. Кобозева и Е. Н. Еремина.

Экспериментальная часть

На рис. 1 изображен применявшийся в опытах калориметр. Калориметром являлся массивный латунный цилиндр *3*, весом 467 *г*, окруженный латунной адиабатической оболочкой *2*. По вертикальной оси калориметра было просверлено сквозное отверстие диаметром в верхней части 26 *мм*, в нижней 22 *мм*. В нижнюю часть центрального отверстия вкладывалось дно *16*, состоявшее из двух латунных кружков толщиной 5 *мм* с зажатым между ними нагревателем *6*.

Температура калориметра измерялась платиновым термометром сопротивления *4* (диаметр провода 0,05 *мм* $R_{20}° = 60\ \Omega$), намотанным на изолированный бакелитовым

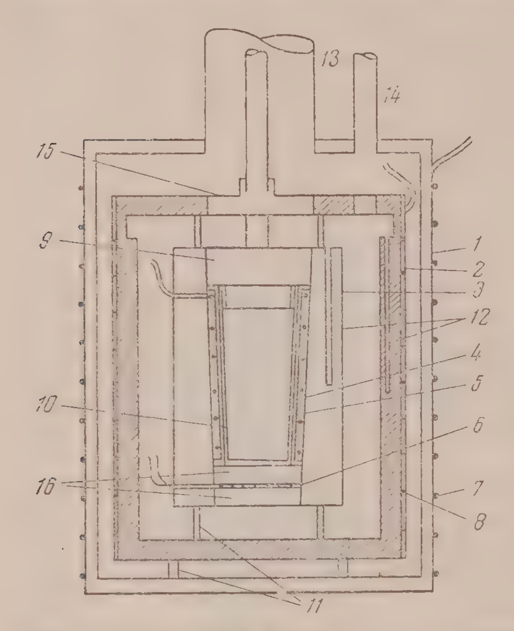


Рис. 1

1 — медная камера; *2* — латунная адиабатическая оболочка; *3* — калориметр; *4* — платиновый термометр сопротивления; *5* — каркас термометра сопротивления; *6*—нагреватель калориметра; *7* — нагреватель камеры; *8* — нагреватель оболочки; *9* — крышка калориметра; *10*—контейнер из молибденового стекла; *11* — эбонитовые стойки; *12* —отверстия для спаев дифференциальной термопары; *13* —газоотводная трубка; *14*—трубка для вывода проводов; *15* — крышка калориметра; *16* — дно калориметра

лаком каркас *5*, который был впаян в центральное отверстие при помощи сплава Вуда. В верхнем основании цилиндра и оболочки просверливались три вертикальных канала для размещения спаев дифференциальной батареи медно-константановых термопар *12*. Оболочка *2* на внешней поверхности имела двухзаходную нарезку, в которую был уложен константановый нагреватель (диаметр провода 0,05 *мм*, $R \sim 2300\ \Omega$). В крышку медной камеры *2* впаивались две трубки — жестяная *13* диаметром 27 *мм* и медная *14* диаметром 4 *мм*. Провода из калориметра выводились через медную трубку, а через жестяную трубу калориметр соединялся с вакуумной системой.

Платиновый термометр сопротивления, намотанный на бакелизованную поверхность латунного каркаса, был проградуирован в точках таяния льда, смеси углекислоты со спиртом и в точке кипения азота. Воспроизводимость при градуировке составляла $\pm 0{,}2$—0,1°.

Тепловое значение калориметра определялось в интервале температур от —170° до +50° С. Эталоном служила красная медь, помещавшаяся в контейнер для исследуемого вещества. Точность определения теплосодержания у нижнего предела температур составляла ± 2—3%, при комнатной температуре — $\pm 0{,}6$%.

Для суждения о точности получаемых данных была определена теплота плавления льда. В контейнер помещалось 6 *г* воды, которая замораживалась. Затем проводился опыт по определению теплоты плавления льда, оказавшейся равной в среднем 78,9 *кал/г*. Так как по литературным данным теплота плавления льда равна 79,7 *кал/г*, то, следовательно, отклонение среднего значения скрытой теплоты плавления не превышало 0,9%.

Не давая подробного описания установки по получению стекловидного вещества укажем только, что в сравнении с известными методами получения [1—9] нами было внесено небольшое изменение в конструкцию ловушки, к которой был припаян отросток для помещения в нее стеклянного контейнера.

Результаты опытов и их обсуждение

При выполнении калориметрических опытов прежде всего необходимо было разработать методику переноса стекловидного продукта в калориметр без его разложения. Для этого мы воспользовались тем обнаруженным

ми свойством стекловидного вещества, что оно тонет в жидком азоте. сле окончания опыта по получению стекловидного вещества в систему ускался очищенный от O_2, CO_2 и H_2O азот, ловушка снималась, остаись в жидком азоте. Затем в нее заливался жидкий азот. Снятие стеклоцного вещества со стенок ловушки производилось стеклянной палочкой. ри этом оно тонуло в жидком азоте, собираясь на дне контейнера. Далее помощи пинцета контейнер переносился в калориметр, охлажденный —190°. Вслед за этим калориметр эвакуировался. После выравнинния температур калориметра и оболочки включались нагреватели калометра и оболочки. Опыт состоял в определении времени нагрева калометра для подъема температуры до строго определенных значений и в

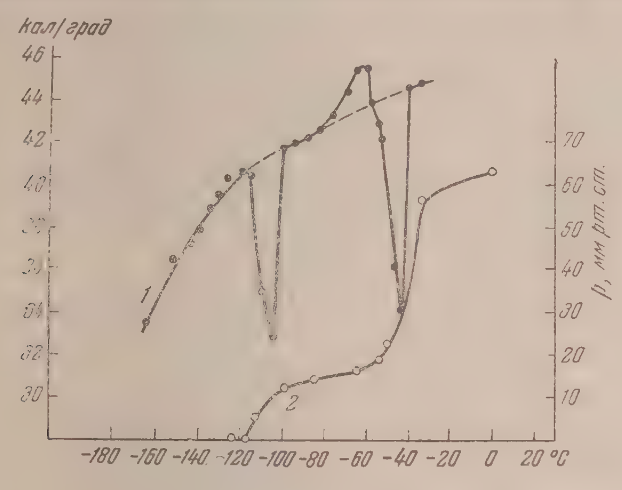


Рис. 2

ределении мощности тока в нагревателе калориметра. Разность темпетур между калориметром и оболочкой поддерживалась с точностью ±0,01°. Давление O_2, выделяющегося в процессах разложения, отчалось по ртутному манометру.

На рис. 2 приводятся результаты одного из четырех калориметричеих опытов. По оси абсцисс отложена температура, по оси ординат сле— теплосодержание в *кал/град*, справа — давление O_2 в *мм* рт. ст. хода кривой теплосодержания *1* видно, что при —115° начинается перй экзотермический эффект, сопровождающийся выделением O_2 (крия *2*). При —70° С начинается плавление стекловидного вещества, котое продолжается до —55°. При этой температуре эндотермический фект переходит в экзотермический, сопровождающийся, как видно из ивой *2*, бурным выделением O_2, достигающим максимума в жидкой фа при — 43° С.

Этот экзотермический эффект происходит в области плавления эвктики системы H_2O — H_2O_2. Для того чтобы учесть его, мы определи теплоту плавления эвтектики и нашли ее равной 74,5 *кал/г*. Эта веччина впоследствии учитывалась нами при нахождении истинного занания второго экзотермического эффекта.

Данные калориметрического исследования сведены в табл. 1, где укаaны температурные интервалы тепловых эффектов и величины изменения H на *г* O_2 в экзотермических эффектах и ΔH на *г* H_2O_2 в эндотермическом фекте.

В табл. 2 указаны средние температуры начала тепловых эффектов, менение теплосодержания каждого эффекта и приводятся ошибки измения в процентах.

Таблица 1

№ опыта	1-й экзотермический эффект от —115° до —100° С			Эндотермический эффект от —70° до —55°			2-й экзотермический эффект от —55° до —41° С		
	ΔH, *кал*	m_{O_2}, *г*	$\frac{\Delta H}{m_{O_2}}$, *кал/г*	ΔH, *кал*	$m_{H_2O_2}$, *г*	$\frac{\Delta H}{m_{H_2O_2}}$, *кал/г*	$\Sigma\Delta H$, *кал*	m_{O_2}, *г*	$\frac{\Sigma\Delta H}{m_{O_2}}$, к
1	—68,6	0,0304	—2256	46,6	0,476	98	—134,7	0,0671	—2007
2	—10,8	—	—	14,4	0,139	104	—40,0	0,0193	—2072
3	—54,6	0,0203	—2690	29,9	0,325	92	—112,0	0,0447	—2506
4	—20,0	0,0082	—2439	14,8	0,135	110	—38,0	0,0200	—1900

Таким образом, при первом эффекте, начинающемся при температу —115° и сопровождающемся газовыделением, выделяется теплота, равна 78,8 *ккал/моль* O_2.

Эндотермический эффект, связанный с плавлением вещества и начина щийся при —70°, также сопровождается газовыделением (рис. 2). Тепло процесса плавления была рассчитана нами на количество H_2O_2 в *г*, о ределенного титрованием перманганатом конечного раствора. Другие во можные пути расчета (на O_2, на H_2O_4, на H_2O) не позволяют свести эк периментальные данные к как му-либо определенному значени Для эндотермического эффек плавления получена величи 100 *кал/г* H_2O_2.

Таблица 2

$t°_{нач}$	ΔH	Δ, %
—115	—78,8 *ккал/моль* O_2	6
—70	+100 *кал/г* H_2O_2	5
—55	—68,0 *ккал/моль* O_2	9

Величина второго экзотерми ческого эффекта рассчитывалас на количество выделившегося пр этом процессе O_2, исходя из след ющих соображений. Процесс бурного газовыделения приходится на облас плавления эвтектики, т. е. на область исчезновения твердой фазы. След вательно, при этом нужно было учитывать теплоту плавления эвтектик которая перекрывается сильным экзотермическим эффектом реакции (2 Чтобы определить теплоту плавления эвтектики, следует знать колич ство H_2O_2, присутствующее к началу ее плавления. Мы рассчитали к личество H_2O_2, образующееся по реакции (2). Вычитая полученную вели чину из количества H_2O_2, определенного титрованием, мы нашли коли чество H_2O_2, присутствовавшее в системе к началу плавления эвте тики. По правилу рычага из диаграммы состояния системы H_2O — H_2 вычислялось количество эвтектики, плавившейся при —53°. Затем опр делялась теплота плавления данного количества эвтектики, которая скла дывалась с теплотой экзотермического эффекта. Величина последнего э фекта была получена из площади, ограниченной кривой теплосодержани Таким образом мы получили, что величина второго экзотермическо эффекта составляет 68,0 *ккал/моль* O_2.

Полученные калориметрические данные в основном подтвержда ранее предложенный и принимаемый нами в настоящей работе механиз разложения стекловидного вещества, образующегося при низкотемперату ном взаимодействии диссоциированных в электрическом разряде пар воды [6]. Согласно этому механизму разложение представляет собой сл дующие друг за другом реакции (1) и (2).

Первая реакция начинается при —115°, вторая около —70°. Ка нами показано, этим двум процессам на кривой теплоемкости (рис. 2) с ответствуют два экзотермических эффекта, проявляющиеся в тех же те пературных интервалах.

Было бы естественно найденные экзотермические эффекты целик приписать этим реакциям. Однако, как показали визуальные наблюдени

кловидное вещество в области первого экзотермического эффекта пре- певало какие-то физические превращения. По-видимому, в данном случае исходил процесс кристаллизации (расстекловывания) стекловидного щества, сопровождавшийся выделением тепла. Это обстоятельство не зволяло определить собственную величину теплового эффекта реакции и указанное значение 78,8 *ккал/моль* O_2 носит несколько условный завышенный характер.

Для второго экзотермического эффекта отмеченное осложнение не имеет ста и, таким образом, величина 68,0 *ккал/моль* O_2 полностью может быть несена к разложению высшей перекиси H_2O_4 по реакции (2).

Найденные тепловые эффекты согласуются с определенными в [6] и)] значениями энергии активации и с оценочным расчетом теплоты раз- жения соединения H_2O_4 [10]*.

Обнаруженный при разложении стекловидного вещества эндотерми- ский эффект не нашел пока ясного истолкования, но, по-видимому, его едует приписать изменению агрегатного состояния стекловидного ве- ства, что согласуется с выводами Гогга [11].

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. И. Кобозеву за советы при постановке работы.

Выводы

1. Разработаны конструкции калориметра и методика калориметри- ского исследования продуктов низкотемпературного взаимодействия ссоциированных в электрическом разряде паров воды.

2. Установлено наличие трех тепловых эффектов, сопровождающих оцесс нагревания стекловидного вещества.

3. Первый экзотермический эффект, начинающийся при температуре 115° и сопровождающийся выделением O_2, соответствует отчасти реакции), отчасти кристаллизации стекловидного вещества.

4. Эндотермический эффект связан с изменением агрегатного состояния еси веществ, остающихся после разложения радикалов HO_2 при 115°. Эндотермический эффект начинается при —70° и сопровождается глощением 100 *кал/г* H_2O_2.

5. Эндотермический эффект переходит при —55° во второй экзотер- ический эффект, сопровождающий разложение H_2O_4.

Теплота процесса по реакции (2) равна 68,0 *ккал/моль* O_2.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 3.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

. K. H. Geib, P. Harteck, Ber., 65, 1550, 1932.
. E. Ohara, Journ. Chem. Soc. Japan, 60, 1170, 1939.
. E. Ohara, Journ. Chem. Soc. Japan, 61, 657, 1940.
. I. S. Batzold, C. Luner, C. A. Winkler, Canad. Journ. Chem., 31, 262, 1953.
. P. A. Guguere, E. A. Secco, N. S. Eaton, Discuss. Farad., Soc., 14, 104, 1953.

---

* После того как наша статья была передана в редакцию, из печати вышла работа рмли [12], в которой изложены результаты термографического анализа разложения екловидного вещества. Обращает на себя внимание совпадение ряда эксперимен- льных данных: температура плавления твердого вещества —70°, разложение в жид- ой фазе при —60°, сопровождающееся выделением O_2. В то же время в работе Гормли ет указания на процесс газовыделения при —115° и сопровождающий его тепловой фект, а теплота экзотермического процесса при —60° оценена в 44 *ккал/моль* O_2, что личается от величины, определенной нами. Разумеется, метод оценки теплоты реак- ии, примененный Гормли, мог дать, в лучшем случае, указание лишь на порядок еличины теплового эффекта.

6. Л. И. Некрасов, Диссертация МГУ, 1951.
7. R. A. Jones, C. A. Winkler, Canad. Journ. Chem., 29, 1010, 1951.
8. I. D. McKinley, D. Garvin, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 5802, 1955.
9. Н. И. Кобозев, И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Е. И. Макарова, Журн. физич. химии, 31, 1843, 1957.
10. E. Ohara, Journ. Chem. Soc. Japan, 61, 569, 1940.
11. C. E. H. Bawn, Discuss. Farad Soc., 14, Общ. дискусс., 1953.
12. By J. A. Ghormley, Journ. Amer. Chem. Soc., 79, 1862, 1957.

CONCERNING THE HIGHER PEROXIDE OF HYDROGEN

I. DETERMINATION OF THE DECOMPOSITION TEMPERATURE OF THE GLASSY SUBSTANCE PRODUCED IN THE ELECTRICAL DISCHARGE FROM WATER VAPO

L. A. Reznitskiǐ, *K. G. Khomyakov*, *L. I. Nekrasov* and *I. I. Skorokhodo*

(Moscow)

Summary

A calorimeter has been designed and a procedure developed for investigating lo temperature reaction products of water vapors dissociated in the electrical discharg

Three heat effects were revealed in the process of heating the glassy substance. Th first, an exothermal effect, beginning at — 115°, corresponds to the heats of the reactio $2HO_2$(solid) = H_2O_2(solid) + O_2(g) and of the crystallisation of the glassy substance. The valu of the heat effect in this case conditionally equals 78.8 *kg. cal/mole.* This is followe by an endothermal effect beginning at — 70° associated with change in the aggregat state of the glassy substance. It has a value of 100 *cal/g* H_2O_2. At —55° the endotherma effect passes over to a strong exothermal one accompanying the decomposition of H_2O and disappearance of the solid phase. The heat of decomposition of H_2O_4 according t the reaction H_2O_4 (soln) = H_2O_2 (soln) + O_2(g) equals 68.0 *kg. cal/mole.*

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 1

ГРАНИЦЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В. И. Кузьмич и И. З. Фишер

В работах одного из авторов [1, 2] была развита теория предела устой- вости однородной однокомпонентной фазы на основе современной пос- довательно статистической теории жидкого состояния Кирквуда—Бо- любова. В настоящей статье будет дано обобщение этой теории на слу- й многокомпонентных систем.

Решаемая в настоящей работе задача может быть кратко охарактери- вана следующим образом: пусть имеется однородная многокомпонент- я система; будем в очень широких пределах изменять ее температуру, вление и состав. При всех ли мыслимых значениях этих параметров стема может оставаться однородной? Если нет, то каковы границы тойчивости ее однородного состояния?

Таким образом решаемая нами задача прямо связана с фундаменталь- й проблемой физической химии — с проблемой растворимости жид- стей и газов. Ниже мы попытаемся подойти к решению этой проблемы, прараясь только на предполагаемое знание закона межмолекулярных л и на общие законы статистической физики. Мы нигде не будем прибе- ть ни к формально-термодинамическим методам исследования, ни к дельным теориям жидкого состояния.

Выпишем здесь основные уравнения теории Н. Н. Боголюбова [3], жные нам в дальнейшем. Поведение системы, состоящей из M сортов стиц $a, b, c, \ldots,$ содержащихся в молярных долях $n_a, n_b, \ldots$ $\left(\text{причем } \sum_{a=1}^{M} \ldots = 1\right)$ полностью определяется ее радиальными функциями распреде- ния $g_{ab}(r)$, удовлетворяющим уравнениям Боголюбова

$$-kT \ln g_{ab}(r) = \Phi_{ab}(r) + \frac{2\pi}{rv} \sum_{c=1}^{M} n_c \times \times \int_0^\infty \left\{ \int_{|r-\rho|}^{r+\rho} t\, \mathcal{E}_{ac}(t)\, dt \right\} (g_{cb}(\rho) - 1)\, \rho d\rho, \tag{1}$$

е

$$\mathcal{E}_{ac}(t) = \int_\infty^t \Phi'_{ac}(t)\, g_{ac}(t)\, dt. \tag{2}$$

десь v означает средний объем, приходящийся на одну частицу, и $_{ab}(r)$ есть межмолекулярный потенциал соответствующей пары ча- иц. Функции $g_{ab}(r)$ должны также удовлетворять условиям норми- вки:

$$\lim_{R \to \infty} \frac{1}{R^3} \int_0^R (g_{ab}(r) - 1)\, r^2 dr = 0. \tag{3}$$

Знание $g_{ab}(r)$ дает не только прямые сведения о молекулярной стру туре системы, но позволяет также определить ее термодинамичесь функции. Например, для давления получается [3]:

$$p = \frac{kT}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \sum_{a,b=1}^{M} n_a n_b \int_0^\infty \Phi'_{ab}(r)\, g_{ab}(r)\, r^3 dr.$$

Нашей задачей является исследование области существования фи: чески допустимых решений системы интегральных уравнений (1).

Поведение радиальных функций распределения при далеких расстояниях между частицами

Перейдем в уравнениях (1) — (4) к безразмерным единицам расстс ний, полагая $r \to r' = (r/D)$, где D — некоторая характерная длина шей задачи, например эффективный диаметр некоторого сорта стиц. Одновременно сделаем замену искомых функций $g_{ab} \to U_{ab}$ по отношению

$$g_{ab}(r) = e^{-\Phi_{ab}(r)/kT} U_{ab}(r).$$

Тодга уравнения (1) — (2) перепишутся

$$r \ln U_{ab}(r) = \lambda \sum_{c=1}^{M} n_c \int_0^\infty \left\{ \int_{|r-\rho|}^{r+\rho} t \overline{\mathscr{E}}_{ac}(t)\, dt \right\} \times$$

$$\times \{e^{-\Phi_{cb}(\rho)/kT} U_{cb}(\rho) - 1\} \rho d\rho,$$

$$\overline{\mathscr{E}}_{ac}(t) = -\frac{1}{kT} \mathscr{E}_{ac}(t) = \int_\infty^t (e^{-\Phi_{ac}(t)/kT})' U_{ac}(t)\, dt,$$

где штрихи при r и ρ опущены, и введено обозначение

$$\lambda = \frac{2\pi D^3}{v}.$$

Условия нормировки и уравнение для давления теперь запишутся:

$$\lim_{R \to \infty} \frac{1}{R^3} \int_0^R (U_{ab}(r) - 1)\, r^2\, dr = 0,$$

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \frac{\lambda}{3} \sum_{a,b=1}^{M} n_a n_b \int_0^\infty (e^{-\Phi_{ab}(r)/kT})' U_{ab}(r)\, r^3 dr.$$

Будем интересоваться поведением функций $U_{ab}(r)$ при $r \to \infty$, прс полагая потенциалы $\Phi_{ab}(r)$, достаточно быстро исчезающими с ростом так что случай электролитов исключается. Тогда в силу (9) должно бы $U_{ab}(r) \to 1$ при $r \to \infty$, и поэтому можно положить

$$U_{ab}(r) = 1 + \frac{\varphi_{ab}(r)}{r},$$

причем $|\varphi_{ab}(r)/r| \to 0$ при $r \to \infty$ и вследствие этого линеаризовать л гарифм слева в (6). Далее при больших t функции $\overline{\mathscr{E}}_{ac}(t)$ также буд быстро исчезать, поэтому в правой части (6) важны лишь значения близкие к r, и при $r \to \infty$ можно $e^{-\Phi_{cb}(\rho)/kT}$ заменить единицей, а вер ний предел во внутреннем интеграле отодвинуть на бесконечност

итоге мы приходим к системе однородных уравнений

$$\varphi_{ab}(r) = \lambda \sum_{=1}^{M} n_c \int_0^\infty K_{ac}(|r-\rho|)\,\varphi_{cb}(\rho)\,d\rho \tag{12}$$

ядрами

$$K_{ac}(x) = \int_{|x|}^\infty \bar{\mathscr{E}}_{ac}(t)\,t\,dt =$$

$$= \frac{1}{2}\int_{|x|}^\infty (e^{-\Phi_{ac}(t)/kT})'\,U_{ac}(t)\,(x^2-t^2)\,dt. \tag{13}$$

десь последнее равенство получилось из (7) интегрированием по частям.

Допустим теперь, что межмолекулярные силы имеют конечный радиус ействия, так что существуют такие числа σ_{ab}, что

$$\Phi_{ab}(r) \equiv 0,\ \ g_{ab} \equiv U_{ab}(r),\ \text{ если } r > \sigma_{ab}. \tag{14}$$

исла σ_{ab} могут быть произвольными, в том числе и очень большими, ак что фактически условия (14) никаких ограничений не накладывают. При желании можно будет затем перейти к пределу $\sigma_{ab} \to \infty$. В таком случае имеем $\bar{\mathscr{E}}_{ab}(t) = K_{ab}(t) = 0$ при $t > \sigma_{ab}$, и вместо (12) — (13) получим

$$\varphi_{ab}(r) = \lambda \sum_{c=1}^{M} n_c \int_{r-\sigma_{ac}}^{r+\sigma_{ac}} K_{ac}(|r-\rho|)\,\varphi_{cb}(\rho)\,d\rho, \tag{15}$$

$$K_{ac}(x) = \frac{1}{2}\int_{|x|}^{\sigma_{ac}} (e^{-\Phi_{ac}(t)/kT})'\,U_{ac}(t)\,(x^2-t^2)\,dt. \tag{16}$$

Для отыскания нетривиальных решений этих уравнений положим

$$\varphi_{ab}(r) = A_{ab}e^{i\gamma r}. \tag{17}$$

Подстановка в (15) приводит тогда к системе однородных линейных уравнений для определения коэффициентов A_{ab}:

$$A_{ab} - \lambda \sum_{c=1}^{M} n_c L_{ac}(\gamma)\,A_{cb} = 0, \tag{18}$$

де $L_{ac}(\gamma)$ есть фурье-отображение ядер $K_{ac}(x)$:

$$L_{ac}(\gamma) = \int_{-\sigma_{ac}}^{\sigma_{ac}} K_{ac}(x)\,e^{i\gamma x}\,dx. \tag{19}$$

Уравнения (18) распадаются на M систем уравнений с общим определителем для всех них, и для существования нетривиальных решений его следует приравнять нулю:

$$D(\gamma) \equiv Det/\lambda n_b L_{ab}(\gamma) - \delta_{ab}/ = 0. \tag{20}$$

Таким образом мы получаем уравнение для определения γ. Оно имеет, вообще говоря, бесконечное множество комплексных корней, зависящих от $\lambda,\ n_1,\ n_2, \ldots$ и от T:

$$\gamma_k(\lambda;\ n_1,\ n_2, \ldots;\ T) = \beta_k(\lambda;\ n_1,\ n_2, \ldots;\ T) + $$
$$+ i\alpha_k(\lambda;\ n_1,\ n_2, \ldots;\ T) \tag{21}$$

($k=1, 2, \ldots$). Из вещественности λ и n_a и вещественности и четност функций $K_{ab}(x)$ вытекает, что все корни γ_k уравнения (20) можно сгру пировать в четверки $\pm\beta_k \pm i\alpha_k$. В силу (9) и (11) корни с отрицатель ными мнимыми частями должны быть отброшены, так что остаютс только пары $\pm\beta_k + i|\alpha_k|$, и по (11), (14) и (17) получаем

$$g_{ab}(r) = 1 + \frac{1}{r}\sum_k A_{ab}^{(k)} e^{-|\alpha_k| r} \cos(\beta_k r + \delta_k). \qquad (22$$

Это и есть общий вид радиальных функций распределения на дале ких расстояниях между частицами.

Предел устойчивости многокомпонентной фазы

Рассмотрим нашу систему в каком-либо ее устойчивом состояни Как известно из статистической физики, в таком состоянии корреляци между флуктуациями плотности (или концентрации какого-либо компо нента) в смежных объемах отсутствует или очень мала [4]. Но для этог необходимо, чтобы корреляционные функции $\nu_{ab} = g_{ab} - 1$ достаточн быстро исчезали с ростом r. Согласно (22) это значит, что в устойчи вых состояниях системы должно быть $\alpha_k \neq 0$ для всех k, и, следова тельно, их можно пронумеровать в порядке роста их модулей:

$$0 < |\alpha_1| < |\alpha_2| < |\alpha_3| < \ldots \qquad (23)$$

Поскольку α_k являются функциями температуры, плотности и состава системы, то при изменении этих параметров сами α_k будут меняться, и может оказаться, что в некоторых состояниях одно или несколько α_k обратится в нуль. Докажем абсолютную термодинамическую неустой чивость таких состояний.

Пусть при некоторых значениях T, λ, $n_1, \ldots$ оказалось, что $\alpha_1 = 0$, но $\alpha_2 \neq 0$ (так что, по (23), и все остальные α_k не равны нулю). Пренебре гая в (22) быстро затухающими членами, получим

$$\nu_{ab}(r) = \frac{A_{ab}^{(1)}}{r}\cos(\beta_1 r + \delta_1). \qquad (24)$$

Допустим, что рассматриваемое состояние было бы устойчивым. Тогда существовала бы равновесная свободная энергия F_0 этого состоя ния и ее объемная плотность f_0: $F_0 = \int f_0 dV$. Рассмотрим теперь флук туации концентрации какого-либо компонента, например a. Так как по (24) будет иметься заметная корреляция в флуктуациях в разных объ емах, то, как известно из статистической физики [4], отклонение плотно сти свободной энергии от своего равновесного значения окажется одно родной квадратичной дифференциальной формой от относительного при роста концентрации a — компонента φ_a:

$$f - f_0 = A\varphi_a^2 + B(\operatorname{grad}\varphi_a)^2. \qquad (25)$$

Здесь коэффициенты A и B от φ_a уже не зависят. Согласно теореме Леонтовича [4] корреляционная функция $\nu_{aa}(r)$ должна быть функцией Грина для бесконечной области оператора Эйлера — Лагранжа, сопря женного квадратичной форме (25), т. е. оператора

$$L(\psi) = B\Delta\psi - A\psi, \qquad (26)$$

где Δ — оператор Лапласа. Полагая в (24) $b=a$, мы после подстановки $\nu_{aa}(r)$ в (26) и приравнивания полученного выражения нулю, найдем, что $A/B = -\beta_1^2 < 0$, т. е. коэффициенты A и B в (25) существенно раз ных знаков. Следовательно, квадратичная форма (25) знаконеопределен ная и минимумом при $\varphi_a = 0$ не обладает.

Таким образом доказано, что состояния системы с $\alpha_1 = 0$ не могут ответствовать минимуму свободной энергии относительно флуктуаций нцентраций компонентов. Такие состояния абсолютно неустойчивы. ьскольку при $\alpha_1 \neq 0$, как мы выдели, состояния системы, вообще говря, устойчивы (с гарантированной, согласно (24), малостью флуктаций плотности и концентрации компонентов), то граница между обстями, где

$$\alpha_1(\lambda;\ n_1,\ n_2, \ldots;\ T) \neq 0 \text{ и } \alpha_1(\lambda;\ n_1,\ n_2, \ldots;\ T) = 0 \tag{27}$$

ределяет собой границу абсолютно устойчивых состояний рассматриемой однородной системы.

Повторяя рассуждения, приведенные в [1], нетрудно показать, что личина $|\alpha_1|^{-1}$ есть эффективная толщина поверхностного (пристеночго) слоя системы. Тогда условие $\alpha_1 = 0$ одновременно означает также зграничное возрастание толщины поверхностного (пристеночного) слоя стемы при ее приближении к границе устойчивости.

Уравнения границы устойчивости

Получим теперь явные уравнения для границы устойчивых состояний. ля этого рассмотрим некоторое равновесное состояние, близкое к границе устойчивости, и где, следовательно, α_1 очень мало. Так как $= \beta_1 + i\,|\alpha_1|$ и α_1 мало, то, разлагая $D(\gamma_1)$ из (20) в ряд по α_1, получим

$$D(\gamma_1) = D(\beta_1) + i\,|\alpha_1|\left(\frac{\partial D}{\partial\beta}\right)_{\beta=\beta_1} - \frac{\alpha_1^2}{2}\left(\frac{\partial^2 D}{\partial\beta^2}\right)_{\beta=\beta_1} + \ldots \tag{28}$$

ли, отделяя действительную и мнимую части,

$$\begin{gathered} D(\beta) - \frac{\alpha^2}{2}\left(\frac{\partial^2 D}{\partial\beta^2}\right) + \ldots = 0 \\ \frac{\partial D}{\partial\beta} - \frac{\alpha^2}{6}\left(\frac{\partial^3 D}{\partial\beta^3}\right) + \ldots = 0, \end{gathered} \tag{29}$$

де индексов 1 мы для краткости не пишем. На самой границе устойивости $\alpha = \alpha_1 = 0$ мы получаем

$$\begin{gathered} D(\beta;\ \lambda,\ n_1,\ n_2, \ldots,\ T) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial\beta} D(\beta;\ \lambda,\ n_1,\ n_2, \ldots,\ T) = 0. \end{gathered} \tag{30}$$

Это и есть окончательный результат в терминах развиваемой теоии. Исключая из двух уравнений (30) параметр β, получим явное выажение

$$f(\lambda;\ n_1,\ n_2, \ldots,\ T) = 0 \tag{31}$$

ля предельной поверхности устойчивых состояний в пространстве темпеатура — плотность — состав. Пересчет по (11) даст аналогичное выражение пространстве температура — давление — состав. Конкретные физико-химические обстоятельства, связанные с рассматриваемой потерей устойчивоти, могут быть самые разнообразные (испарение, расслоение, вымерзание т. д.) и зависят главным образом от топологии граничной поверхноти.

Рассмотрим в заключение несколько подробнее важный случай двухкомпонентной системы. В этом случае имеется всего четыре функции $U_{ab}(r)$ два числа n_a, и детерминант (20) легко раскрывается. В итоге уравнения 30) запишутся:

$${}^2 n_1 n_2 \{L_{11}(\beta) L_{22}(\beta) - L_{12}(\beta) L_{21}(\beta)\} - \lambda\{n_1 L_{11}(\beta) + n_2 L_{22}(\beta)\} + 1 = 0 \tag{32}$$

$$\begin{gathered} \lambda n_1 n_2 \{L'_{11}(\beta) L_{22}(\beta) + L_{11}(\beta) L'_{22}(\beta) - L'_{12}(\beta) L_{21}(\beta) - L_{12}(\beta) L'_{21}(\beta)\} - \\ - n_1 L''_{11}(\beta) - n_2 L'_{22}(\beta) = 0 \end{gathered} \tag{33}$$

и исключение параметра β приводит к уравнению предельной поверхности в $\lambda - n - T$ или $v - n - T$ пространствах, а использование (11 даст ее уравнение и в $p - n - T$ пространстве.

Таким образом развиваемая теория позволяет в терминах межмолекулярных сил определить границы устойчивости многокомпонентных систем, не прибегая к формально-термодинамическим методам исследования.

В заключение мы хотели бы подчеркнуть, что везде выше речь шла именно об абсолютной границе устойчивости рассматриваемой однородной многокомпонентной фазы, так что к устойчивым причислялись и так называемые метастабильные (переохлажденные, пересыщенные и т. п.) состояния. Определение границ относительной устойчивости разных фаз (т. е. линий или поверхностей равновесных фазовых переходов) нуждается в дополнительном исследовании сравнительной устойчивости этих фаз Однако можно полагать, что для системы с не слишком сложным молекулярным строением различие в положениях границ абсолютной и относительной устойчивости не велико.

Более подробное обсуждение затронутых в настоящей статье вопросов развито в [1, 2] на примере однокомпонентной системы (в частности — более подробное обсуждение математической стороны теории). Аналогичный полный анализ можно развить и для рассматриваемого теперь случая. Во избежание растянутости, и частично повторений, эти вопросы нами здесь опущены.

Выводы

1. Дан анализ хода радиальных функций распределения однородной многокомпонентной системы для далеких расстояний между частицами Общий результат выражается уравнениями (22).

2. В терминах поведения радиальных функций распределения частиц системы для далеких расстояний определена область термодинамической устойчивости состояний системы. Границы этой области определяют границы абсолютной термодинамической устойчивости однородной многокомпонентной системы (по отношению к испарению, вымерзанию, расслоению и т. д.).

3. Дан аналитический критерий границы устойчивости системы в терминах межмолекулярных сил и радиальных функций распределения Окончательный результат выражен уравнениями (30), позволяющими определить положение поверхности предела устойчивости системы в пространстве плотность — температура — состав (или давление — температура — состав). Более подробно разобран важный случай двухкомпонентной системы.

Белорусский
государственный
университет
Минск

Поступила
8. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Фишер ЖЭТФ, 28, 171, 1955.
2. И. З. Фишер, ЖЭТФ, 28, 437, 1955.
3. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике Гостехиздат, 1946.
4. М. А. Леонтович, Статистическая физика, Гостехиздат, 1944.

THE THERMODYNAMIC STABILITY LIMITS OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

***V. I. Kuzmich* and *I. Z. Fisher* (*Minsk*)**

Summary

The analytical criterion of the thermodynamic stability for a multicomponent liquid or gaseous system has been developed on the basis of the Bogolubov statistical theory of fluids. If the intermolecular forces are given, the criterion allows the determination of the stability limits of the system in the density-temperature-contents (or in the pressure-temperature-contents) space.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 1

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ НА ЦЕПНЫЕ ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Е. Т. Денисов

Одной из интересных особенностей влияния некоторых ингибиторов ı окисление углеводородов является зависимость эффективности его дей-твия от времени введения в реакцию. Так, например, введение спиртов в етралин до начала реакции тормозит его окисление, а введение их в окис-яющийся тетралин — нет [1]. Точно такое же действие оказывают до-авки циклогексанола на окисление циклогексана [2, 3]. Введение фе-ола в окисляющийся кумол тем слабее тормозит его окисление, чем позд-ее от момента начала реакции оно осуществляется [4]. Окисление бе-ого нефтяного масла тормозит целый ряд ингибиторов при их введении о начала окисления, но торможения не наблюдается при введении этих нгибиторов в развившуюся реакцию [5].

Теоретически вопрос о действии ингибитора, обрывающего цепи, на цепную реак-ию с вырожденным разветвлением при квадратичном обрыве цепей был рассмотрен . Г. Кнорре [6], который показал, что в этом частном случае действительно можно жидать ослабления тормозящего действия ингибиторов при его введении не в исход-ый углеводород, а в развившуюся реакцию. Однако остается неясным вопрос о том, вляется ли ослабление тормозящего действия ингибиторов только результатом ква-ратичного обрыва цепей и рассмотренного механизма ингибирования или оно может аблюдаться при других механизмах ингибирования и любом характере обрыва цепей.

Наряду с явлением ослабления тормозящего действия ингибитора при введении о в развившуюся реакцию существенный интерес представляют вопросы о противо-оложном (тормозящем и ускоряющем) действии добавок некоторых веществ на окис-ение различных углеводородов, о наличии предельного ингибирующего действия це-ого ряда ингибиторов, когда дальнейшее увеличение концентрации ингибитора не риводит к снижению скорости окисления, и вопрос о количественных критериях силы эффективности действия ингибитора на данную реакцию.

В настоящей статье на основе цепной теории рассматриваются различ-ые механизмы действия ингибиторов на цепные реакции с вырожден-ыми разветвлениями и дается объяснение некоторым фактам, касаю-цимся действия ингибиторов на окисление жидких углеводородов. На снове общего подхода к действию различных ингибиторов дается кинети-еская трактовка понятий о силе и эффективности тормозящего действия нгибиторов. Процессы окисления углеводородов являются цепными вы-ожденно-разветвленными реакциями. Общепринятой и наиболее обосно-анной в настоящее время является следующая цепная схема окисления глеводородов:

$$RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2 \qquad (0)\ \text{зарождение}$$

$$\left.\begin{array}{l} R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot \\ RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R\cdot \end{array}\right\} (1)\ \text{продолжение цепи}$$

$$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH \qquad (2)\ \text{вырожденное разветвление}$$

$$RO_2\cdot \rightarrow \text{продукты} \qquad (3)\ \text{линейный обрыв}$$

$$RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow ROOR + O_2 \qquad (4)\ \text{рекомбинация радикалов.}$$

В присутствии достаточной концентрации растворенного кислорода корость реакции продолжения цепи определяется, как показывает опыт, коростью реакции (1). В развившейся реакции скорость реакции (0) мала ю сравнению со скоростью реакции (2). В свою очередь, скорость реак-

ции (2) гораздо меньше скорости реакции продолжения цепи (1), что позволяет при обсчете этой схемы применять метод стационарных концентраций свободных радикалов. Если главным разветвляющим продуктом является не перекись или ведущим радикалом является не радикал $ROO\cdot$, то все-таки в большинстве случаев получается аналогичная схема реакции и общие закономерности, полученные при анализе этой схемы, остаются в силе.

Тормозящее действие ингибиторов обусловлено их взаимодействием со свободными радикалами, что приводит к замедлению реакции продолжения цепи. В настоящее время можно предложить следующие три механизма такого взаимодействия.

Молекула ингибитора реагирует с радикалом $ROO\cdot$ с образованием в результате такой реакции неактивного радикала. Такая реакция может быть или реакцией обмена $ROO\cdot + J \rightarrow ROOH + X\cdot$ или реакцией присоединения $ROO\cdot + J \rightarrow ROOJ\cdot$. В любом из этих двух случаев мы имеем дело с реакцией:

$$ROO\cdot + J \rightarrow \text{неактивный радикал} \quad (5)$$

скорость которой равна $k_5 [RO_2\cdot][J]$. Образующиеся по этой реакции неактивные радикалы затем рекомбинируют. Реакцию этих радикалов с углеводородом: $X\cdot + RH \rightarrow HX + R, R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ можно не учитывать в том случае, если скорость этой реакции мала по сравнению со скоростью рекомбинации радикалов $X\cdot$: $k_6 [RH][X\cdot] \ll k_4 [X\cdot]^2$.

При линейном обрыве активных центров для скорости образования перекиси получается уравнение:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_1 [RH] \frac{2k_2 [ROOH] + w_0}{k_3 + k_5 [J]}.$$

Для небольших глубин окисления углеводорода можно считать концентрации углеводорода и ингибитора, введенного в реакцию, постоянными, а скоростью распада перекиси по сравнению со скоростью ее образования можно пренебречь. После замены переменных $[ROOH] = \pi [RH]$,

$$t = \frac{k_3}{2k_1k_2 [RH]} \tau, \quad \omega_0 = \frac{w_0}{2k_2 [RH]}, \quad \alpha = \frac{k_3}{k_3 + k_5 [J]},$$

получается уравнение $d\pi/d\tau = \alpha(\pi + \omega_0)$, α есть отношение скорости обрыва цепей без ингибатора к скорости их обрыва в присутствии ингибитора и характеризует торможение реакции ингибитором. В отсутствии ингибитора $\pi = \omega_0 (e^{\tau} - 1)$. При введении ингибитора в исходный углеводород $\pi = \omega_0 (e^{\alpha\tau} - 1)$, а при введении ингибитора в реакцию в момент $\tau = \tau_1$, когда

$$\pi = \pi_1 \text{ и } \pi_1 \gg \omega_0, \quad \pi = \pi_1 e^{\alpha(\tau - \tau_1)} = \omega_0 (e^{\tau_1} - 1) e^{\alpha(\tau - \tau_1)}. \quad (I$$

Для реакции с квадратичным обрывом цепей необходимо учесть, что с введением ингибитора обрыв цепей происходит не только на молекулах ингибитора и при рекомбинации радикалов $ROO\cdot$, но и при их рекомбинации с радикалами $X\cdot$, образующимися из ингибитора. В этом случае для скорости изменения концентрации радикалов $ROO\cdot$ нетрудно составить уравнение

$$\frac{d[ROO\cdot]}{dt} = w_0 + 2k_2 [ROOH] - k_5 [J][ROO\cdot] - k_4 [RO_2\cdot] n,$$

где n — общая концентрация свободных радикалов, равная

$$n = [ROO\cdot] + [X\cdot] = \sqrt{\frac{w_0 + 2k_2 [ROOH]}{k_4}}.$$

сюда

$$[ROO\cdot] = \frac{w_0 + 2k_2 [ROOH]}{k_5 [J] + \sqrt{k_4(w_0 + 2k_2 [ROOH])}}.$$

ля скорости образования перекиси получается уравнение:

$$\frac{d [ROOH]}{dt} = k_1 [RH] \frac{w_0 + 2k_2 [ROOH]}{k_5 [J] + \sqrt{k_4 (w_0 + 2k_2 [ROOH])}}$$

ли в безразмерных переменных:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{\pi}{\beta + \sqrt{\pi}},$$

е

$$\pi = \frac{[ROOH]}{[RH]}, \quad \tau = k_1 \sqrt{\frac{2k_2 [RH]}{k_4}}\, t, \quad \beta = \frac{k_5 [J]}{\sqrt{k_2 k_4 [RH]}}, \quad w_0 \ll 2k_2 [ROOH].$$

Интегрирование при $\omega_0 = 0$ и начальном условии $\pi = \pi_0$ при $\tau = 0$ риводит к выражению $\beta \ln \frac{\pi}{\pi_0} + 2(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi_0}) = \tau$. Без ингибитора ($\beta = 0$) $= \frac{1}{4}\tau^2 + \sqrt{\pi_0}\tau + \pi_0$, а при введении ингибитора в момент $\tau = \tau_1$, когда $_1 = \pi$, получается выражение:

$$\frac{1}{2}\beta \ln \frac{\pi}{\pi_1} + \sqrt{\pi} = \frac{1}{2}(\tau - \tau_1) + \sqrt{\pi_1}. \qquad (II)$$

Другой механизм ингибирования, предложенный Хаммондом и Бузеом для торможения фенолами и аминами, заключается в следующем [7]. Iолекула ингибитора образует комплекс с радикалом $ROO\cdot$: $ROO\cdot + J = [ROO\cdot \ldots J]$, который или распадается обратно на $ROO\cdot$ и J (контанта равновесия K) или реагирует со следующим радикалом $ROO\cdot$. Iри таком механизме ингибирования скорость обрыва цепей на молекуах ингибитора равна $k_7' [RO_2 \ldots J] [RO_2\cdot] = Kk_7' [J][RO_2\cdot]^2 = k_7 [J][RO_2\cdot]^2$.

При квадратичном обрыве цепей в реакции получается уравнение:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \gamma\sqrt{\pi + \omega_0}, \text{ где } \gamma = \sqrt{\frac{k_4}{k_4 + k_7 [J]}}; \ \pi =$$

$$= \frac{[ROOH]}{[RH]}; \ \tau = k_1 \sqrt{\frac{2k_2 [RH]}{k_4}}\, t; \ \omega_0 = \frac{w_0}{2k_2 [RH]}.$$

Если ингибитор введен в исходный углеводород, то $\pi = \frac{1}{4}\gamma^2\tau^2 + \sqrt{\omega_0}\gamma\tau$, а при введении его в момент $\tau = \tau_1$:

$$\pi = \frac{1}{4}\gamma^2 (\tau - \tau_1)^2 + \gamma\sqrt{\pi_1}(\tau - \tau_1) + \pi_1. \qquad (III)$$

Без ингибитора кинетическая кривая описывается уравнением:

$$\pi = \frac{\tau^2}{4} + \sqrt{\omega_0}\tau.$$

В рассмотренных выше механизмах торможения образующиеся из ингибитора радикалы практически не способны продолжать цепь. Однако вполне допустимы и действительно существуют такие ингибиторы, из которых образуются радикалы, способные продолжать цепь, т. е. реагировать с исходным углеводородом. В этом случае торможение, естественно, будет наблюдаться только в тех случаях, когда образующийся из ингибитора радикал $X\cdot$ менее активен, чем радикал $ROO\cdot$, ведущий окисление углеводорода. Такое торможение будет результатом частичной подмены активных радикалов $ROO\cdot$ на менее активные радикалы $X\cdot$. Рассмотрим крайний случай, когда скорость реакции радикалов $X\cdot$ с

углеводородом больше скорости их обрыва. Тогда можно пренебречь скоростью обрыва и считать, что радикалы $X\cdot$ появляются по реакции

$$ROO\cdot + J = X\cdot + ROOH, \qquad (5)$$

а исчезают по реакции

$$X\cdot + RH = XH + R\cdot. \qquad (6)$$

При выполнении условия стационарности концентрации свободных радикалов скорости этих реакций равны, откуда можно найти отношение:

$$\frac{[X]}{[ROO]} = \frac{k_5\,[J]}{k_6\,[RH]}$$

и выразить концентрации радикалов $ROO\cdot$ и $X\cdot$ через общую концентрацию радикалов n: $[ROO] = \frac{nk_6\,[RH]}{k_5\,[J] + k_6\,[RH]}$, $[X\cdot] = \frac{nk_5\,[J]}{k_5\,[J] + k_6\,[RH]}$. В отсутствие ингибитора скорость реакции окисления определяются скоростью реакции радикалов $ROO\cdot$ с углеводородом. В присутствии ингибитора часть радикалов $ROO\cdot$ заменяется на радикалы $X\cdot$, которые также реагируют с углеводородом. Поэтому в присутствии ингибитора скорость реакции равна:

$$\frac{d\,[ROOH]}{dt} = k_1\,[RH]\,[RO_2\cdot] + k_6\,[RH][X\cdot].$$

Заменяя концентрации $ROO\cdot$ и $X\cdot$ через полученные выше выражения, получаем

$$\frac{d\,[ROOH]}{dt} = k_1[RH]\,\frac{1 + \frac{k_5}{k_1}\,\frac{[J]}{[RH]}}{1 + \frac{k_5}{k_6}\,\frac{[J]}{[RH]}}\,n = k_1[RH]n\,\frac{1 + \delta b\,\frac{[J]}{[RH]}}{1 + b\,\frac{[J]}{[RH]}}\,n = k_1\varepsilon\,[RH]\,n.$$

Выражение $k = k_1\frac{1 + \delta b\,[J]\,/\,[RH]}{1 + b\,[J]\,/\,[RH]} = k_1\varepsilon$ представляет собой среднюю величину константы скорости реакции продолжения цепи. Эта величина с изменением концентрации ингибитора меняется в пределах от k_1 ($[J]=0$) до k_6 $\left(\text{при } [J] \gg \frac{[RH]}{\delta}\right)$. При линейном обрыве цепей получается следующее уравнение в безразмерных переменных: $d\pi\,/\,d\tau = \varepsilon\,(\pi + \omega_0)$. При введении ингибитора в момент $\tau = 0, \pi = \omega_0\,(e^{\varepsilon\tau} - 1)$, а при введении его в развившуюся реакцию:

$$\pi = \pi_1 e^{\varepsilon(\tau-\tau_1)} = \omega_0\,(e^{\tau_1} - 1)\,e^{\varepsilon(\tau-\tau_1)}. \qquad (IV)$$

Для квадратичного обрыва цепей получаются следующие уравнения:

$$\pi = \frac{\varepsilon^2\tau^2}{4} + \varepsilon\sqrt{\omega_0}\,\tau \approx \frac{\varepsilon^2\tau^2}{4}$$

при введении ингибитора в момент $\tau = 0$ и

$$\pi = \frac{\varepsilon^2\,(\tau - \tau_1)^2}{4} + \varepsilon\,(\tau - \tau_1)\sqrt{\pi_1} + \pi_1 \qquad (V)$$

при введении ингибитора в момент $\tau = \tau_1$.

Интересно сопоставить кинетические уравнения, полученные для различных механизмов ингибирования. Оказывается, что, несмотря на различие механизмов ингибирования, уравнения для линейного обрыва цепей (I) и (IV) и уравнения (III) и (V) для квадратичного обрыва цепей тождественны.

Рассмотрим ход кинетических кривых при введении ингибитора на различных временах развития реакции. Наиболее интересными являются случаи, когда параметры α, γ и ε мало отличаются от единицы, т. е. слу-

и слабого ингибирования. На рис. 1 показаны рассчитанные по урав-нию (I) кинетические кривые при введении ингибитора ($\alpha = 0{,}8$) на зличных временах τ_1. Отчетливо видно, что чем позднее введен ингитор, тем слабее торможение реакции. На рис. 2 показаны кинетические ривые для квадратичного обрыва цепей, рассчитанные по уравнению (II) для значения $\varepsilon = 0{,}7$ при введении ингибитора на различных вренах τ_1. И в этом случае, так же как и при линейном обрыве цепей, торрожение реакции тем слабее, чем позже введен ингибитор в реакцию. налогичная картина получается и при расчете по формуле (II). Таким разом можно констатировать, что ослабление тормозящего действия екоторых ингибиторов при их введении в развившийся процесс цепной ырожденно-разветвленной реакции происходит независимо от механизма

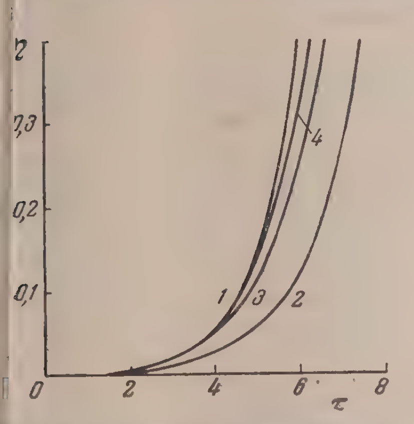


Рис. 1. Кинетические кривые цепной вырожденно-разветвленной реакции: *1* — с линейным обрывом цепей без ингибитора ($\pi = \omega_0 (e^{\tau} - 1)$); *2* — с ингибитором с самого начала реакции ($\pi = \omega_0 (e^{0,8\tau} - 1)$); *3* — при введении ингибитора в развившуюся реакцию ($\pi = \pi_1 e^{0,8(\tau - \tau_1)}$)

Рис. 2. Рассчитанные кинетические кривые цепной вырожденно-разветвленной реакции с квадратичным обрывом цепей; *1* — без ингибитора ($\pi = \tau^2/4$); *2*—*4* — при введении ингибитора в различные моменты развития процесса ($\varepsilon = 0{,}7$); *5* — в присутствии ингибитора с самого начала реакции ($\varepsilon = 0{,}7$)

ингибирования и характера обрыва цепей в реакции. Это свойство отличает цепные вырожденно-разветвленные реакции от цепных неразветвленных реакций, которые, как показал Н. М. Эмануэль [8], одинаково тормозятся как при введении ингибитора в начале реакции, так и при введении ингибитора в идущую реакцию. Причина ослабления тормозящего действия ингибиторов на цепные вырожденно-разветвленные реакции по мере их развития заключается в саморазвивающемся характере этих реакций. Скорость реакции с вырожденными разветвлениями в каждый данный момент ее протекания определяется концентрацией вещества, инициирующего цепи и образующегося в ходе самой реакции. Ингибитор тормозит образование этого вещества: чем дольше ингибитор воздействовал на реакцию в предшествовавший период ее развития, т. е. чем раньше он был введен в реакцию, тем меньше образовалось продукта, инициирующего цепи, тем сильнее затормозилась реакция к данному периоду ее развития. Следовательно, торможение ингибитором реакции с вырожденным разветвлением определяется не только силой его тормозящего действия, но и продолжительностью этого воздействия. Именно эта зависимость торможения реакции от продолжительности воздействия ингибитора и приводит к тому, что ингибитор сильнее всего тормозит реакцию при введении его в исходный углеводород.

Сказанное выше отчетливо видно из сравнения скоростей реакций в присутствии ингибитора, начиная с некоторого момента времени, и без

него. При линейном обрыве цепей скорость реакции $v = \omega_0 e^{\tau}$, а при введении ингибитора в момент τ_1:

$$v_{\text{инг}} = \omega_0 \varepsilon e^{\tau_1} e^{\varepsilon(\tau-\tau_1)}.$$

Отношение

$$v_{\text{инг}} / v = \varepsilon e^{\tau_1(1-\varepsilon)} e^{(\varepsilon-1)\tau}.$$

При $\tau_1 = \tau$ $v_{\text{инг}} / v = \varepsilon$, а при $\tau_1 = 0$ $v_{\text{инг}} / v = \varepsilon e^{-(1-\varepsilon)\tau} = \varepsilon / e^{(1-\varepsilon)\tau}$. Таким образом, введение ингибитора в данный момент развития реакции затормаживает реакцию в $1/\varepsilon$ раз, а его введение в начале реакции — в $e^{(1-\varepsilon)\tau}/\varepsilon$ раз (если $\varepsilon = 0{,}8$, то при $\tau = 5$ скорость реакции при введении ингибитора в начале реакции уменьшается не в 1,25, а в 3,4 раза).

При квадратичном обрыве цепей отношение $\frac{v_{\text{инг}}}{v} = \varepsilon^2\left(1 - \frac{\tau_1}{\tau}\right) + \varepsilon\frac{\tau_1}{\tau}$ изменяется от ε^2 при $\tau_1 = 0$ до ε при $\tau_1 = \tau$. (Например, для $\varepsilon = 0{,}7$ скорость реакции уменьшается в 1,43 раза при введении ингибитора в данный момент реакции и в 2 раза при введении ингибитора в начале реакции.)

Если при квадратичном обрыве цепей их обрыв на ингибиторе происходит линейно (уравнение (II)), то тормозящее действие ингибитора ослабевает по мере протекания реакции. В этом случае наряду с продолжительностью воздействия ингибитора на реакцию имеет значение то обстоятельство, что в развившейся реакции доля цепей, обрывающихся линейно на ингибиторе, уменьшается по сравнению с их квадратичным обрывом. Наконец, есть еще одно обстоятельство, увеличивающее эффект более сильного ингибирования реакции при введении ингибитора в исходный углеводород, которое будет обсуждено в конце статьи.

Существенно важным является вопрос о возможности кинетически различать между собой разные механизмы ингибирования. Тождественность уравнений (I) и (IV), (III) и (V) на первый взгляд говорит о том, что этого сделать нельзя. Однако рассмотрение зависимости постоянной скорости окисления от концентрации ингибитора указывает на существующую возможность такого кинетического различия механизмов ингибирования.

Если ингибитор обрывает цепи (образующиеся из него радикалы неактивны), то тогда при линейном обрыве цепей скорость окисления $v = \text{const}\,\frac{1}{1 + A\,[\text{J}]}$, а при квадратичном — $v = \text{const}\,\frac{1}{\sqrt{1 + B\,[\text{J}]}}$. Нетрудно видеть, что в обоих случаях увеличение концентрации ингибитора приводит к остановке реакции ($v \to 0$ при $[\text{J}] \to \infty$). Если ингибитор приводит к подмене части радикалов ROO· на менее активные радикалы, способные, однако, реагировать с углеводородом, то при любом характере обрыва цепей $v = \frac{1 + \delta b\,[\text{J}]}{1 + b\,[\text{J}]}\,\text{const}$ и при достаточно большой концентрации ингибитора скорость реакции достигает своей предельной величины $v = \text{const}\,\delta$ и не меняется с дальнейшим увеличением концентрации ингибитора. Именно такой предельный характер был установлен для зависимости скорости окисления вазелинового масла от концентрации добавленных ароматических углеводородов (нафталина, антрацена, фенантрена) [9]. Увеличение концентрации ароматических углеводородов свыше 5% не приводило к дальнейшему снижению скорости окисления. Таким образом вполне возможно различать характер действия ингибитора на реакцию по зависимости скорости окисления от концентрации введенного ингибитора. Необходимо, однако, отметить, что между сильными и слабыми ингибиторами нет непроходимой разницы. Сильные ингибиторы можно рассматривать как предельный случай слабых ингибиторов, когда δ становится очень малой, и величиной $\delta\, b\,[\text{J}]$ в выражении $v = \text{const}\cdot\frac{1 + \delta b\,[\text{J}]}{1 + b\,[\text{J}]}$

жкно пренебречь. Такой общий подход к действию ингибиторов позляет внести полную ясность в понятия о силе и эффективности действия ингибитора на цепные реакции.

Сильное торможение реакции, практически полную остановку ее жет вызвать только такой ингибитор, молекулы которого превращаются еактивные радикалы после реакции с радикалами, ведущими реакцию. тивность радикала в реакции определяется величиной константы скости реакции продолжения цепи k_6. Для неактивного радикала $k_6 \ll k_1$, е. $\delta \ll 1$. Наоборот, для слабого ингибитора величина δ не сильно личается от единицы. Так как δ характеризует собой тот предел, к коому стремится величина скости окисления при возрастании нцентрации ингибитора, то, в ою очередь, по величине этого едела, определяемого из опыта, жно судить о том, является ли нный ингибитор сильным или абым. Эффективность торможения ингибитором данной реакции ределяется минимальной концентрацией этого ингибитора, при торой достигается предельное гибирование, характеризующее величиной δ. Из двух ингибитов одинаковой силы более эфктивным является тот, у которго эта минимальная концентция меньше. Нетрудно видеть, о эффективность ингибитора характеризуется той скоростью, с торой он реагирует со свободыми радикалами, ведущими данную реакцию. Количественным итерием эффективности действия ингибитора является величина нстанты скорости реакции

$$ROO\cdot + J \rightarrow X\cdot. \qquad (5)$$

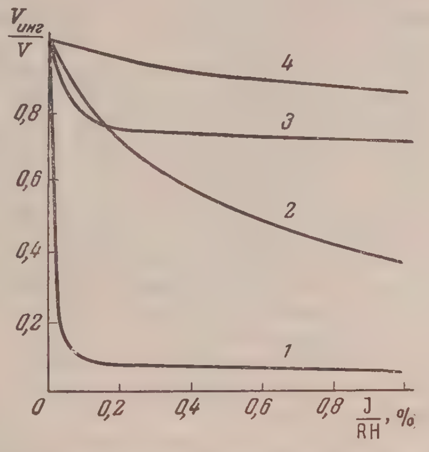


Рис. 3. Изменение постоянной скорости окисления в зависимости от концентрации введенного ингибитора для различных ингибиторов, рассчитанное по формуле $\frac{v_{инг}}{v} = \frac{1 + \delta b\,|J|/[RH]}{1 + b\,|J|/[RH]}$: *1* — сильный эффективный ингибитор ($\delta = 0{,}05$, $b = 20\,000$); *2* — сильный малоэффективный ингибитор ($\delta = 0{,}05$, $b = 200$); *3* — слабый эффективный ингибитор ($\delta = 0{,}7$, $b = 1000$); *4* — слабый неэффективный ингибитор ($\delta = 0{,}7$, $b = 100$)

ем больше k_5, тем меньше нужно ввести ингибитора, чтобы затормозить нужной степени реакцию окисления.

Изложенный выше подход к понятиям силы и эффективности действия гибиторов проиллюстрирован на рис. 3, на котором показано рассчинное теоретически изменение скорости реакции в зависимости от концентрации введенного ингибитора для ингибиторов различной силы и фективности. Кривая *1* соответствует сильному эффективному ингибиору, кривая *2* — сильному неэффективному ингибитору, кривая *3* — лабому эффективному и кривая *4* — слабому неэффективному ингибиору. Сила и эффективность ингибитора определяются не только химичекими свойствами ингибитора, но и свойствами веществ, вступающих и бразующихся в ходе реакции, куда вводится ингибитор. Действительно, ктивность радикала, образующегося из ингибитора, зависит не только т ингибитора, но и от углеводорода, так как определяется скоростью еакции

$$X\cdot + RH \rightarrow XH + R\cdot. \qquad (6')$$

Радикал $X\cdot$, не активный при окислении одного углеводорода, может казаться достаточно активным в реакции с другим углеводородом, у

которого менее прочная С — Н связь. Поэтому сила торможения данны ингибитором зависит как от химического строения ингибитора, так и (химического строения окисляемого углеводорода и от условий провед ния реакции. Эффективность ингибитора также зависит не только (свойств самого ингибитора, но и от свойств радикалов, ведущих окисл ние, так как определяется скоростью реакции (5). Следовательно, впол возможны такие случаи, когда ингибитор, сильный и эффективный пр торможении окисления одного углеводорода, может оказаться недост точно сильным и эффективным при его введении в другой окисляющийс углеводород.

Изложенная выше трактовка действия ингибиторов, основанная в цепной теории, позволяет объяснить факты противоположного действи добавок некоторых веществ на окисление различных углеводородо Известно, например, что добавки жирных спиртов и кислот в исходну смесь углеводородов в одних случаях ускоряют окисление [10, 11], других случаях тормозят его [11, 12]. Эти факты можно объяснить сл дующим образом. Активность радикалов, через которые протекает оки ление углеводорода, меняется от одного углеводорода к другому. Радк калы, образующиеся в ходе окисления из таких родственных углеводо родам соединений, как спирты и кислоты, по-видимому, не сильно отл чаются по своей активности от радикалов, образующихся при окислени углеводородов. Поэтому вполне допустимы такие случаи, когда радикаль образующиеся в ходе окисления такого вещества, менее активны, че соответствующие радикалы из одного углеводорода, но более активны чем радикалы, ведущие окисление другого углеводорода. В первом случа добавка этого вещества будет тормозить окисление, а во втором случае – ускорять его.

Наконец, необходимо еще раз вернуться к вопросу о различном тор мозящем действии ингибиторов при введении их на различных стадия развития реакции. Как известно [13], образующиеся в ходе реакции окис ления продукты реагируют со свободными радикалами и таким образо изменяют их состав. В большинстве случаев по мере протекания реакци появляется все больше и больше менее активных радикалов. Это приводи к уменьшению величины константы скорости реакции продолжени цепи. Так как тормозящее действие ингибитора определяется выраже нием $\varepsilon = \dfrac{1 + \delta b\,[J] / [RH]}{[1 + b\,[J] / [RH]}$ и так как по мере протекания реакции из-з изменения состава радикалов константа k_1 уменьшается, а $\lambda = k_6/k_1$ – увеличивается, то ε увеличивается и приближается к единице с увеличение глубины протекания реакции. Все это приводит к тому, что чем поздне от момента начала реакции введен ингибитор, тем слабее он тормозит ее Можно ожидать и таких случаев, когда ε, отличаясь от единицы в момен $\tau = 0$, становится практически равной единице в развившейся реакции. В та ких случаях ингибитор будет тормозить процесс при введении в исходны углеводород, но не будет тормозить при его введении в развившуюся реакцию. Следовательно, на свойство цепных вырожденно-разветвлен ных реакций, заключающееся в наиболее сильном их торможении пр введении ингибитора в реакцию до ее начала, накладывается эффект боле слабого торможения цепной реакции по мере накопления продуктов окис ления. Интересно отметить, что в этом последнем случае ингибитор пр введении его в развившуюся реакцию будет слабее тормозить как цеп ную вырожденно-разветвленную, так и цепную неразветвленную реак цию.

Таким образом, то существенное различие между действием ингиби торов на цепные неразветвленные и вырожденно-разветвленные реакции на которое указывалось выше, стирается вследствие влияния продукто реакции на константу реакции продолжения цепи как в цепной вырожден но-разветвленной, так и в цепной неразветвленной реакции.

Выводы

1. Как показывает теоретическое рассмотрение, тормозящее действие ингибитора независимо от механизма ингибирования и характера обрыва цепей в реакции тем сильнее, чем раньше ингибитор введен в реакцию и чем дольше он на нее воздействовал. Это общее свойство для всех цепных вырожденно-разветвленных реакций является результатом их саморазвивающегося характера.

2. Указана возможность общего подхода к ингибиторам с различными механизмами торможения. На основе такого подхода дана количественная трактовка понятий силы и эффективности тормозящего действия ингибиторов. Сила тормозящего действия ингибитора определяется отношением констант скоростей реакции радикала, образующегося из ингибитора, и радикала, ведущего окисление, с углеводородом: чем меньше это отношение, тем сильнее данный ингибитор. Эффективность тормозящего действия ингибитора определяется величиной константы скорости реакции радикала, ведущего окисление, с ингибитором и тем больше, чем больше величина этой константы.

3. Дано объяснение противоположному действию добавок некоторых веществ на окисление различных углеводородов. Указана возможность отсутствия торможения цепной реакции при введении слабого ингибитора в развившуюся реакцию из-за изменения состава радикалов в ходе цепного процесса.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Robertson, W. A. Waters, Trans. Farad. Soc., 42, 201, 1946.
2. И. В. Березин, Кандидатская диссертация, МГУ, 1953.
3. Е. Т. Денисов, Кандидатская диссертация, МГУ, 1956.
4. Д. К. Толопко, ДАН, 104, 101, 1955.
5. К. И. Иванов и Е. Д. Вилянская, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 260.
6. Д. Г. Кнорре, Журн. физ. химии, 29, 1285, 1955.
7. C. E. Boozer, G. S. Hammond, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 3861, 1954; 77, 3233, 3238, 1955.
8. Н. М. Эмануэль, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 117.
9. Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн, Окисляемость минеральных масел, Гостоптехиздат, 1946.
10. В. С. Варламов, Продукты окисления нефтяных углеводордов, Пищепромиздат, 1937.
11. C. F. Fryc, C. B. Kretschmer, R. Wiebe, Ind. Eng. Chem., 46, 1516, 1954.
12. Я. Б. Чертков и В. Н. Зрелов, Журн. прикл. химии, 28, 1332, 1955.
13. Е. Т. Денисов, Журн. физ. химии, 31, 1481, 1957.

THE SPECIFIC ACTION OF INHIBITORS ON DEGENERATE BRANCHING CHAIN REACTIONS

E. T. Denisov (*Moscow*)

Summary

A theoretical treatment of the retarding action of inhibitors on degenerate branching chain reactions for different inhibition mechanisms leads to the following conclusions: Whatever the mechanism and the character of the chain breaking process, the retarding effect of the inhibitor is the greater the sooner it is added to the reaction mixture and the longer it has been acting on the latter. This property common to all degenerate chain branching reactions is the result of their self-propagating character.

The possibility has been indicated of a general approach to inhibitors with varying re-tarding mechanisms. On its basis a quantitative treatment has been presented of the concep-tions of the strength and the effectivity of inhibitor action. The strength of the retardin action is defined as the ratio of the rate constants for the reaction with the hydrocarbo of the radical stemming from the inhibitor and of the radical effecting the oxidatio The lower the value of this ratio the stronger is the inhibitor. The effectivity of the inh bitor action is characterized by the value for the rate constant of the reaction betwee the oxidation propagating radical and the inhibitor, being the greater, the greater i this value.

An explanation has been advanced for the reverse effects of certain addition agent on the oxidation of different hydrocarbons. It has been shown that owing to change i the radical composition in the course of the chain process a weak inhibitor may exe no retarding effect on a fully developed reaction

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 1

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. А. Герович и Г. Ф. Рыбальченко

Адсорбционная природа скачков потенциала на границе ртуть — рас-ор, возникающих благодаря присутствию поверхностно-активных ор-нических соединений, особенно убедительно была установлена . Н. Фрумкиным [1] на примере кислородных алифатических соедине-ий, путем сопоставления их со значениями скачков потенциала на гра-ице воздух — раствор. Обнаруженное при этом полуколичественное оответствие между величинами положительного скачка потенциала и граничного натяжения, измеренными на этих фазовых границах, али основание считать, что в обоих случаях имеет место одинаковая ориен-ация адсорбированных молекул, при которой полярная группа направ-ена в сторону раствора. В случае адсорбции некоторых производных роматических соединений на тех же границах раздела обнаруживается омальное поведение последних, выражающееся в том, что на границе ртутью наблюдаются значительно более высокие отрицательные ве-ичины адсорбционных потенциалов и более высокая адсорбируемость. . Н. Фрумкин считал, что возникновение отрицательных скачков потен-иала в случае адсорбции ароматических соединений связано с более лоской ориентацией молекул последних на поверхности ртути, при ко-орой облегчается взаимодействие отрицательных атомов полярных групп металлом.

Исследование электрокапиллярного поведения незамещенных аро-атических углеводородов—таких, как бензол, нафталин, фенантрен и др., ыполненное одним из нас [2, 3], показало, что все эти соединения, не-мотря на их неполярный характер, смещают точку нулевого заряда ртути сторону отрицательных значений потенциала, преимущественно адсор-ируясь на положительно заряженной поверхности ртути. При этом было становлено, что адсорбируемость на положительно заряженной поверх-ости возрастает с увеличением числа бензольных колец в молекуле.

Эти наблюдения дали основание предположить, что аномальное по-едение ароматических соединений на границе с ртутью обусловлено не только взаимодействием полярных групп с поверхностью металла, сколь-о особенностью строения самого бензольного кольца. На основании езультатов сравнения электрокапиллярного поведения ароматических соответствующих гидроароматических углеводородов (бензол — цикло-ексан, нафталин — декалин) было выдвинуто представление о том, то сдвиг потенциала нулевого заряда ртути и преимущественная адсорб-ция молекул ароматических соединений на положительно заряженной оверхности ртути связаны с эффектом взаимодействия между π-электро-ами ароматического ядра и положительными зарядами поверхности тути.

Нам представлялось, что существенным доказательством справедли-вости такого представления могло бы быть подтверждение аналогичного ффекта в случае адсорбции на границе ртуть — раствор молекул других классов органических соединений, в которых некоторые связи между углеродными атомами осуществляются при помощи π-электронов как, например, непредельных алициклических и алифатических углеводоро-дов. Это и составляет предмет настоящего исследования.

Экспериментальная часть

В соответствии с поставленной задачей были сняты электрокапиллярные кривы в растворах непредельных пяти- и шестичленных циклических, а также в раствора ненасыщенных алифатических углеводородов, имеющих в молекуле одну или д двойные связи. Во всех случаях эти кривые сопоставлялись с электрокапиллярным кривыми, снятыми в растворах соответствующих насыщенных углеводородов, а в сл чае циклических углеводородов также и с электрокапиллярными кривыми аромати ческих углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов. Все исследованны вещества были индивидуальными углеводородами, часть из которых была синтез рована в Институте органической химии. им. Н. Д. Зелинского АН СССР и любезн представлены нам проф. А. Ф. Платэ, за что мы выражаем ему свою благодарност Физические константы для каждого из них будут приведены при описании результа тов измерений.

Все относительно легко полимеризующиеся непредельные углеводороды непосре ственно перед измерением перегонялись в специальном приборе в токе азота и при п мощи микробюретки, составляющей часть его, дозировались в измерительный сосу дик, в который заранее наливался рассчитанный объем растворителя (исходного ра твора), продутого водородом. Исходным раствором служил абсолютный метиловый а в некоторых случаях абсолютный этиловый спирты; в последний для повышения элек тропроводности добавлялась тщательно высушенная соль азотнокислого аммония д концентрации 0,2 *моль/л.*

Электрокапиллярные кривые снимались при помощи электрометра Гуи в сосу дике, обеспечивающем полную герметичность, во избежание изменения концентраци в процессе измерения, вследствие испарения растворителя. Для предотвращения окис ления непредельных углеводородов во время измерений, последние производились в ат мосфере водорода. Электродом сравнения служил каломельный электрод в раствор метилового спирта, насыщенного хлористым калием и азотнокислым аммонием. Тако электрод, как указал А. Н. Фрумкин [4], имеет вполне устойчивый потенциал.

Результаты и их обсуждение

Адсорбция непредельных циклических угле водородов. На рис. 1 представлены электрокапиллярные кри вые, снятые в 1 *М* растворах непредельных шестичленных углеводородов циклогексена, циклогексадиена-1,3, а также растворов циклогексана бензола той же концентрации.

Физические константы этих углеводородов, характеризующие и чистоту, приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	$T_{кип}$	n_D^{20}	d_4^{20}
Циклогексан	80,7	1,4534	
Циклогексен	82,2 (746)	1,4451	
Циклогексадиен-1,3		1,4752	0,8404

Как следует из сравнения кривых *3* и *4* с кривой *1* — метиловый спир + 0,2 *моль/л* NH_4NO_3, оба раствора смещают положительную ветв электрокапиллярной кривой в сторону более отрицательных значений потенциала, и, следовательно, адсорбируется на положительно заряжен- ной поверхности ртути. Что касается циклогексана (кривая *2*), то, в соот- ветствии с ранее полученными данными [3], последний обнаруживает смещение точки нулевого заряда ртути в сторону положительных значе- ний потенциала и не адсорбируются на положительно заряженной по- верхности в тех областях потенциалов, при которых имеет место адсорб- ция непредельных углеводородов. Напротив, соответствующий аромати- ческий углеводород — бензол, как видно из кривой *5*, обусловливает более высокую адсорбируемость на положительно заряженной поверх- ности ртути.

Качественно аналогичный ход, как это видно из рис. 2, обнаружи- вают электрокапиллярные кривые, снятые в 1 *М* растворах непредель-

ых пятичленных циклических углеводородов — метилциклопентена -1 и метилциклопентена-2.

Сравнение этих кривых с электрокапиллярной кривой основного раствора и раствора той же концентрации соответствующего насыщенного углеводорода — метилциклопентана — показывает, что и в этом случае, так же как и в случае непредельных шестичленных углеводородов, имеет место адсорбция на положительно заряженной поверхности ртути.

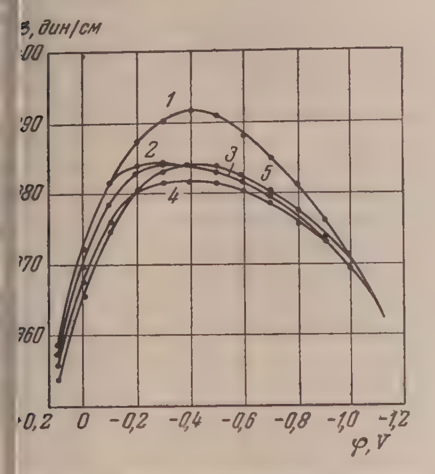


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые растворов шестичленных циклических углеводородов в метиловом спирте: *1*— метилового спирта +0,2 *моль/л* NH_4NO_3; *2*—циклогексана 1,0 *моль/л*; *3*— циклогексена 1,0 *моль/л*; *4* — циклогексадиена-13 1,0 *моль/л*; *5* — бензола 1,0 *моль/л*

Рис. 2. Электрокапиллярные кривые растворов пятичленных циклических углеводородов в метиловом спирте: *1*— метилового спирта + 0,2 *моль/л* NH_4NO_3; *2* — метилциклопентана 1,0 *моль/л*; *3* — метилциклопентена-2, 1,0 *моль/л*; *4* — метилциклопентена-1 1,0 *моль/л*

Количественная характеристика адсорбируемости исследованных шестичленных непредельных циклических углеводородов при поляризации поверхности ртути, соответствующей + 0,1 V, выраженная через величину понижения пограничного натяжения Δσ, данная в табл. 2, показывает, что между значением Δσ и числом двойных связей в молекуле имеется определенная зависимость, которая в первом приближении имеет линейный характер (рис. 3). Анализ полученных экспериментальных результатов дает основание предположить, что эффект адсорбции непредельных циклических углеводородов на положительно заряженной поверхности ртути, подобно тому как это наблюдается для ароматических соединений, связан с особенностью их строения, характеризующейся наличием в их молекуле π-электронов, осуществляющих связь между углеродными атомами со свободными валентностями.

Таблица 2

Вещество	Концентрация, *моль/л*	Δσ при φ=+0,1V, *дин/см*
Циклогексан	1	0
Циклогексен	1	1,1
Циклогексадиен-1,3	1	2,5
Бензол	1	4,5

В связи с этими наблюдениями определенный интерес для их интерпретации представляют результаты исследования электрокапиллярного поведения различной степени гидрированных соединений антрацена *.

С точки зрения развитых ранее [3] представлений о π-электронном взаимодействии, как о причине преимущественной адсорбции аромати-

* Эти измерения были выполнены на кафедре электрохимии Н. С. Поляновской.

ческих углеводородов на положительно заряженной поверхности ртут следовало ожидать, что по мере увеличения степени гидрированности а трацена адсорбционный эффект, обусловленный ароматической структ рой адсорбированных молекул, будет убывать. Действительно, рассмо рение электрокапиллярных кривых, снятых в растворах ди-, тетра- октагидроантрацена, представленных н рис. 4, и данных понижения погранич ного натяжения $\Delta\sigma$, при потенциале, ра ном $+0,1$ V, приведенным в табл. 3, п казывает, что с уменьшением числа двой ных связей в молекуле снижается адсо бируемость последних в ряду антрацен > ди-, > тетра-, > октагидроантрацен.

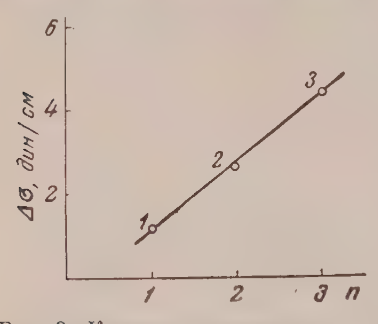


Рис. 3. Кривая, характеризующая зависимость адсорбционной активности от числа двойных связей в молекуле: *1* — циклогексен; *2* — циклогексадиен-1,3; *3* — бензол

Интересно отметить, что в раство октагидроантрацена, в молекуле которо остается негидрированным одно бензол ное кольцо, величина $\Delta\sigma$ при $\varphi = +0,1$ примерно соответствует такому же зн чению для бензола, при одинаковом дл обоих соединений значении $\Delta\sigma$ в точ максимума электрокапиллярной криво Такое же соответствие величин $\Delta\sigma$ в обл сти положительных зарядов поверхнос имеет место для тетрагидроантрацена и нафталина. Удовлетворительное с гласие между величинами смещения потенциала нулевого заряда в отриц тельную сторону наблюдается при сопоставлении последних для тех же ра творов: октагидроантрацен — бензол и тетрагидроантрацен — нафтали К сожалению, из-за отсутствия пергидроантрацена, мы не имели возмо ности снять электрокапиллярные кривые растворов полностью гидрирова

Таблица 3

Вещество	Концентрация, *моль/л*	$\Delta\sigma$ при $\varphi = +0,1$ V, *дин/см*	$\Delta\sigma$ при $\varphi = -0,35$ V, *дин/см*	Смещение потенциала нулевого заряда $\Delta\varepsilon$, V
Октагидроантрацен	0,02	5,0	5,5	—0,035
Бензол	1,0	5,5	5,6	—0,04
Тетрагидроантрацен	0,02	8,0	4,5	—0,065
Нафталин	0,025	8,5	4,5	—0,06

ного антрацена, однако, на основании полученных выше данных, а такж сопоставления электрокапиллярного поведения растворов нафталина декалина [3], можно с достаточной степенью достоверности утверждат что пергидроантрацен, подобно декалину и циклогексану, будет вести себ так же, как и насыщенные алифатические соединения, не обнаружива адсорбции при поляризации, соответствующей восходящей ветви элек трокапиллярной кривой. Эти результаты совершенно четко выявляю зависимость адсорбционного эффекта от степени ненасыщенности и стро ния гидроароматических и циклических углеводородов.

Таким образом, на основании полученных данных мы приходим выводу, что наблюденный в растворах непредельных циклических угл водородов адсорбционный эффект, так же как и в случае ароматически углеводородов, обусловлен взаимодействием между положительным зарядами поверхности ртути и π-электронами ненасыщенных циклически соединений.

А д с о р б ц и я н е п р е д е л ь н ы х а л и ф а т и ч е с к и с о е д и н е н и й. Рассмотрим результаты, полученные при изучени

электрокапиллярного поведения ненасыщенных алифатических углеводородов с точки зрения влияния числа двойных связей и их расположения в молекуле на возникновение и величину адсорбционного эффекта. Электрокапиллярные кривые, снятые в растворах следующих алифатических соединений: *н*-гептена, гептана-1, гексадиена-1,5, гексадиена-2,4; представлены на рис. 5. В табл. 4, сведены физические константы этих углеводородов.

Таблица 4

Вещество	$T_{кип}$	n_D^{20}	d_4^{20}
н-Гептан	98,2	1,3880	—
Гептен-1	93,5—93,6	1,3998	0,6968
Гексадиен-1,5	58,8	1,4040	0,6930
Гексадиен-2,4	81,3—82,5	1,4534	0,7202

Кривые, снятые для 1 *М* растворов гептана и гептена, совпадают между собой в пределах ошибок наших измерений, что указывает на то, что в отличие от циклических углеводородов (циклопентена и циклогексена) алифатические углеводороды с одной двойной связью (гептен-1)

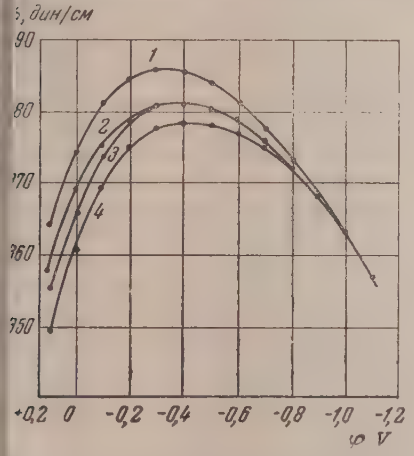


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые растворов гидроантраценов в метиловом спирте: *1*— этиловый спирт + 0,2 *моль/л* NH_4NO_3; *2* — октагидроантрацена 0,002 *моль/л*; *3* — тетрагидроантрацена 0,002 *моль/л*; *4*— антрацена 0,002 *моль/л*

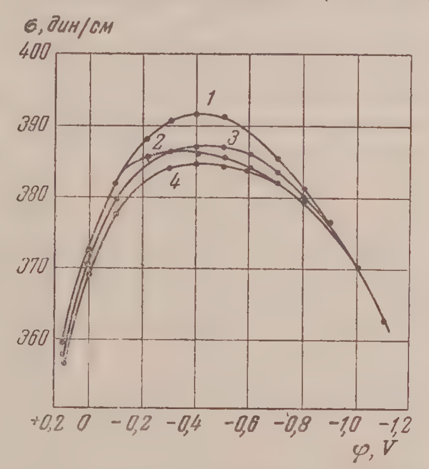


Рис. 5. Электрокапиллярные кривые растворов непредельных алифатических углеводородов в метиловом спирте: *1* — метиловый спирт + 0,2 *моль/л* NH_4NO_3; 2 — *н*-гептана и гептена 1,0 *моль/л*; *3* — гексадиена-1,5 1,0 *моль/л*; *4*— гексадиен-2 4 1,0 *моль/л*

практически не адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути. Следует, однако, отметить, что эти определения не исключают возможности существования небольшого адсорбционного эффекта, величина которого соизмерима с чувствительностью примененного метода.

Переход к углеводороду, содержащему в молекуле две двойные связи, гексадиену-1,5 (кривая *3*), приводит к небольшому сдвигу восходящей ветви электрокапиллярной кривой в сторону более отрицательных потенциалов, указывающему на возникновение эффекта адсорбции на положительно заряженной поверхности ртути, подобно наблюденному для циклических углеводородов, например, циклогексадиена-1,3. Количественное сравнение адсорбируемости, выраженной в величинах понижe-

ния пограничного натяжения $\Delta\sigma$, в растворах одинаковой концентраци этих двух диеновых углеводородов, обнаруживает бо́льший адсорбцион ный эффект в случае циклических соединений.

Для выяснения влияния расположения двойных связей в молекул диеновых углеводородов сопоставлены электрокапиллярные кривые снятые в растворах гексадиена-1,5 (кривая *3*) и гексадиена-2,4 (крива *4*) рис. 4. Результаты этого сопоставления показывают, что адсорбируе мость на положительно заряженной поверхности ртути в случае углево дорода с сопряженной системой двойных связей (гексадиена-2,4) зна чительно выше, чем для углеводорода с изолированными двойными свя зями (гексадиена-1,3). Так, при потенциале, равном + 0,1 V, значени $\Delta\sigma$ для обоих углеводородов соответственно равны 1,6 и 0,6 *дин/см.* Эт интересное наблюдение было подвергнуто проверке на других подоб ных по числу и расположению двойных связей соединениях, а именно 2,5-диметилгексадиене-2,4 и 2,5-диметилгексадиене-1,5. Анализ электро капиллярных кривых растворов этих соединений показал, что и в этом случае имеет место усиление адсорбционного эффекта при переходе о углеводорода с изолированными к углеводороду с сопряженными двой ными связями. Таким образом эти опытные данные свидетельствуют о том, что эффект сопряжения двойных связей в молекуле непредельны алифатических углеводородов оказывает существенное влияние на элек трокапиллярное поведение последних и приводит к усилению адсорбци на положительно заряженной поверхности ртути при переходе от соеди нений с несопряженной к соединениям с сопряженной системой двойны связей. Такое влияние сопряжения, с достаточной степенью вероятности может быть объяснено на основании приведенных выше взглядов на природу адсорбционного эффекта, установленного для ароматических углеводородов, согласно которым последний обусловлен взаимодействием между π-электронами и положительными зарядами поверхности металла.

Как известно, изучение магнитных свойств и электронных спектров поглощения нециклических молекул с сопряженной системой двойных связей показало, что эффект сопряжения приводит к увеличению подвиж ности π-электронов и смещению электронной плотности в молекуле. В этом смысле молекулы с сопряженной системой связей в известной мере ведут себя подобно молекулам металла. На основании сказанного можно себе представить, что рост адсорбционного эффекта, наблюдаю щийся при переходе к соединениям с сопряженными связями, есть резуль тат усиления взаимодействия между положительными зарядами поверх ности металла и π-электронами алифатического углеводорода, обуслов ленного увеличением подвижности последних.

Полученные результаты дают основание полагать, что метод снятия электрокапиллярных кривых и их анализ, наряду с другими методами, может служить для изучения строения некоторых классов органических соединений и, в частности, эффекта сопряжения в нециклических угле водородах.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить искренню благодарность академику А. Н. Фрумкину за обсуждение результатов настоящей работы.

Выводы

1. Методом снятия $\sigma - \varphi$ кривых изучено электрокапиллярное по ведение растворов пяти- и шестичленных непредельных циклических, а также ненасыщенных алифатических углеводородов.

2. Показано, что как алифатические, так и циклические непредель ные углеводороды, в которых некоторые связи между углеродными атомами осуществляются при помощи π-электронов, подобно ароматическим со единениям адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути, хотя и в меньшей степени.

3. Установлено на примере анализа кривых циклогексен—циклогекадиен-1,3 — бензол, что этот адсорбционный эффект обнаруживает ост, в первом приближении пропорциональный числу двойных связей молекуле.

4. Показано, что при переходе от соединений с несопряженной к оединениям с сопряженной системой двойных связей в молекуле непреельных алифатических углеводородов, адсорбируемость на положиельно заряженной поверхности ртути растет. Этому явлению дано объясение с точки зрения, высказанных нами ранее представлений о π-електронном взаимодействии.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 8.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 7, 256, 1928; Colloid Sympos. Annual., 7, 89, 1930; Сборник работ физ.-химич. ин-та им. Л. Я. Карпова, № 5, 17, 1926.
2. М. А. Герович, ДАН, 86, 543, 1954.
3. М. А. Герович, ДАН, 105, 1278, 1955.
4. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.

THE ELECTROCAPILLARY BEHAVIOR OF UNSATURATED ALICYCLIC AND ALIPHATIC HYDROCARBONS

M. A. Gerovich and *G. F. Rybal'chenko* (*Moscow*)

Summary

The electrocapillary behavior of five and six membered unsaturated cyclic and unaturated aliphatic compounds has been studied by plotting the σ—φ curves. Like the iromatic compounds, although to a less extent, both these types of hydrocarbons in which iome of the carbon to carbon bonds are effected by π-electrons have been shown to be adiorbed on a positively charged mercury surface.

From an analysis of the curves for cyclohexane, 1,3-cyclohexadiene and benzene as example, it has been demonstrated that to a first approximation the adsorption effect s proportional to the number of double bonds in the molecule.

The adsorption capacity for unsaturated aliphatic compounds on the positively charged nercury surface has been shown to increase on passing from compounds with a nonconjugate to those with a conjugate system of double bonds. This has been interpreted on the basis of the above conception of the authors on the π-electron interaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 1

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

А. М. Чайкин и А. М. Маркевич

Несмотря на то, что измерениям коэффициентов теплопроводности газов посвящено довольно много работ, в таблицах все же содержится недостаточно данных по теплопроводности индивидуальных газов, и почти отсутствуют данные по теплопроводности газовых смесей. Исследование же кинетики химических реакций методом калориметрирования [1, 2] требует знания коэффициентов теплопроводности газов и газовых смесей при различных температурах. Определение теплопроводности смесей газов обычными методами затрудняется тем, что металлические поверхности, входящие в измеряющее устройство, могут вызвать взаимодействие исследуемых газов.

В настоящей работе предлагается способ измерения коэффициентов теплопроводности, обеспечивающий отсутствие контакта газа с металлической поверхностью.

Установка и методика эксперимента

Измерения проводились в стеклянном цилиндрическом сосуде *1* (рис. 1) размером 17,8×200 *мм* (стекло ЗС. 5), находящемся в электрической печи, температура которой поддерживалась и измерялась с точностью ±1° С. По оси сосуда и на стенке располагались стеклянные капилляры *2*, концы которых *3* были герметизированы пицеином.

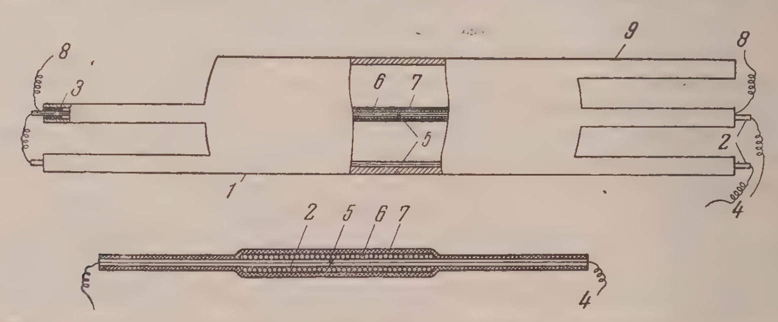


Рис. 1. Конструкция сосуда, нагревателя и положение дифференциальной термопары. Внизу дан разрез нагревателя

Диаметры осевого и бокового капилляров составляли 1 и 0,5 *мм* соответственно. Через капилляры была пропущена дифференциальная термопара *4*, спаи которой *5* находились на середине длины сосуда. Термопара изготавливалась из молибденовой и константановой проволоки диаметром 50 μ, спаянной латунью. Холодные спаи термопары находились при комнатной температуре в стеклянных трубках, опущенных в сосуд Дьюара с водой. На осевой капилляр по длине 200 *мм* наматывался нагреватель *6*, состоящий из уложенной виток к витку нихромовой проволоки диаметром 50 μ. Поверхность нагревателя покрывалась пленкой *7* окиси кремния, для чего нагреватель смачивался продуктом омыления тетраэтоксисилана соляной кислотой в большом избытке ацетона. Толщина образующейся после испарения ацетона пленки окиси кремния составляла несколько микрон. Такое покрытие в наших условиях достаточно надежно изолировало металлическую поверхность.

Нагреватель через медные выводы *8* соединялся с источником постоянного тока.

Откачка сосуда и наполнение его различными газами осуществлялись через отросток *9*, который был подключен к вакуумной установке. Для того чтобы исключить

(о)тохимическую реакцию в случае работы с активными смесями (например, $H_2 + Cl_2$), (ч)е соответствующие части установки были защищены от света.

Опыт проводился следующим образом. Прибор заполнялся исследуемым газом (д)давления 50—100 *мм* рт. ст. и в нагреватель включался ток. Величина разогрева ΔT осевого капилляра по отношению к стенкам прибора в различных опытах была (0,)5—1,5° С и в каждом случае определялась по показаниям зеркального гальванометра, (в)ключенного в цепь дифференциальной термопары и предварительно градуированного (п)ри помощи термометров Бекмана. Точность определения разогрева составляла ±0,005° С.

Достижение стабильных условий в каждом опыте может быть выражено (у)словием стационарности потока тепла Q, выделяющегося на нагревателе

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4, \quad (1)$$

(гд)е Q_1, Q_2, Q_3 и Q_4 — потоки тепла, определяемые соответственно (те)плопроводностью газа, конвекцией, излучением и теплоотводом вдоль (о)севого капилляра. Как было ранее показано [3], при $\Delta T < 4°C$ конвектив(н)ой составляющей Q_2 можно пренебречь. Это же следует по данным настоя(щ)ей работы, поскольку измеренные нами значения коэффициентов тепло(п)роводности сохраняются в разных опытах постоянными и не зависят от ΔT в пределах $0,5° < \Delta T < 1,5°$ С. Величина Q_4 непосредственно измерялась (в) опыте. Для этого в эвакуированном ($P < 10^{-4}$ *мм*) сосуде (где $Q_1 = Q_2 = 0$) измерялась сила тока i_1, создающего заданный разогрев ΔT. (В) нашем интервале температур (20—250° С) поправка Q_3 ничтожна и (в) расчетах не учитывалась. Следовательно,

$$Q_1 = Q - Q_4 = 0,24\,(i^2 - i_1^2)\,R, \quad (2)$$

(г)де i и i_1 — величины тока, обогревающего осевой капилляр до одной и той (ж)е ΔT соответственно в заполненном газом сосуде и в вакууме, R — сопро(т)ивление нагревателя. Отсюда коэффициент теплопроводности определяет(с)я для цилиндрического сосуда, как

$$\lambda = \frac{Q_1}{2\pi l \Delta T} \ln \frac{D}{d} = \frac{0,24\,(i^2 - i_1^2)\,R}{2\pi l \Delta T} \ln \frac{D}{d}, \quad (3)$$

(г)де l — длина нагревателя, D и d — диаметры сосуда и нагревателя.

Результаты и обсуждение

Полученные величины коэффициентов теплопроводности для некоторых (г)азов при различных температурах приведены в таблице

Коэффициенты теплопроводности газов

Газ	λ·10⁵ *кал/см сек·град*						
	20	50	60	100	150	230	250° С
H_2	41,1	—	43,2	49,6	52,4	58,5	—
C_2H_4	4,7	5,9	—	7,4	8,8	11,4	12,3
Cl_2	1,9	—	2,3	2,9	3,5	4,1	4,2
HCl	3,1	—	3,6	4,3	4,6	5,8	—
$C_2H_4Cl_2$	2,1	2,6	—	3,3	3,9	—	5,1
CO_2	3,5	—	4,2	5,1	6,2	7,9	—

На рис. 2 сопоставлены коэффициенты теплопроводности λ_{CO_2}, измеренные нами и приводимые другими авторами [4 — 8]. Из рисунка видно, что наши данные попадают в полосу значений, найденных предыдущими авторами. Рис. 2 указывает также, что точность имеющихся табличных данных составляет около 10%.

На рис. 3, 4 и 5 представлены коэффициенты теплопроводности систе[м] $H_2 + Cl_2$ и $H_2 + Cl_2$ (1 : 1) + HCl, измеренные для нескольких темпера[ту]р, и системы $C_2H_4 + Cl_2$. Как видно из рис. 3, коэффициент теплопро[во]дности смеси водорода с хлором не является линейной функцией от со[с]тава смеси. Такой же характер зависимости коэффициента теплопровод[но]сти от состава смеси приводится Чепманом и Коулингом [9] для смеси аргона с гелием. По-видимому, подобный ход λ в зависимости от состава смеси характерен для веществ с

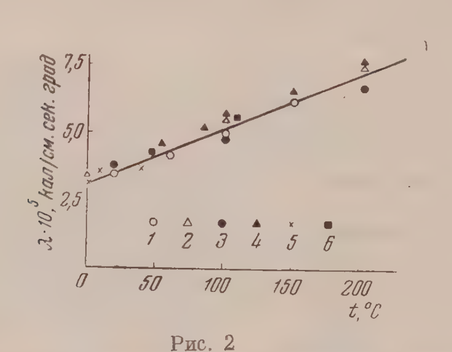


Рис. 2

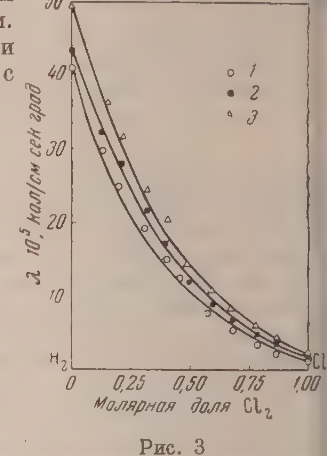


Рис. 3

Рис. 2. Сопоставление данных коэффициентов теплопроводности углекислого газа: 1 — наши данные; 2 — данные [4]; 3 — данные [5]; 4 — данные [6]; 5 — данные [7]; 6 — данные [8]

Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности от состава смеси при: 1 — 20; 2—60 и 3 — 150°C

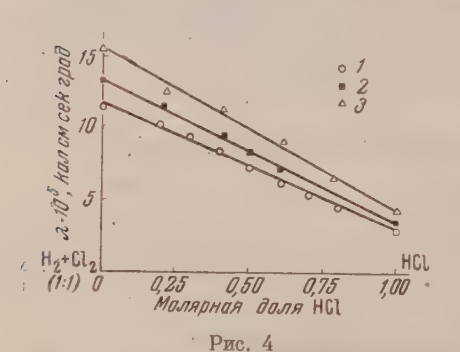


Рис. 4

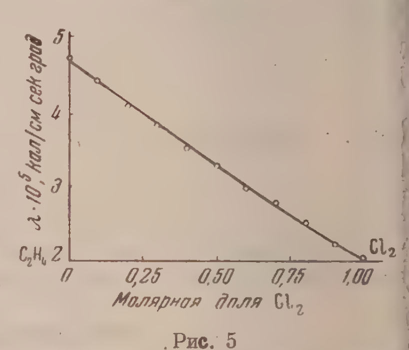


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности $H_2 + Cl_2$ (1 : 1) + HCl от состава смеси при: 1 — 20; 2 — 60 и 3 — 100°C

Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности $C_2H_4 + Cl_2$ от состава смеси при 20° C

сильно различающимися теплопроводностями. Для смесей веществ с более близкими λ (рис. 4 и 5) коэффициент теплопроводности смеси можно в первом приближении считать линейной функцией от молярных долей компонентов.

В заключение следует отметить

1. При измерении ΔT нами не вводилась поправка на температурный скачок. Однако Манн и Диккинс [10] методом нагретой проволоки нашли, что при температуре 0—50° C, давлении 200 *мм*, радиусе платиновой проволоки 50 μ и разности температур в несколько градусов поправка на температурный скачок для воздуха, метана, этана, пропана и бутана составляет величину 0,2%. Если учесть, что в примененной нами установке радиус нагревателя 500 μ (температурный скачок пропорционален $1/r$), поверхность

нагревателя шероховата (для шероховатой поверхности коэффициент аккомодации равен единице) и разогрев ΔT не превышает 1,7°, то ясно, что поправка на температурный скачок может составлять величину, только значительно меньшую чем 0,2%, т. е. ею можно пренебречь.

2. Принятый нами метод прямого измерения поправки на теплоотвод вдоль капилляра Q_4 основан на том, что распределение ΔT по длине прибора практически одинаково как для эвакуированного, так и для наполненного газом сосуда. На рис. 6 представлено распределение ΔT для вакуума и при заполнении водородом до давления 100 *мм* рт. ст.

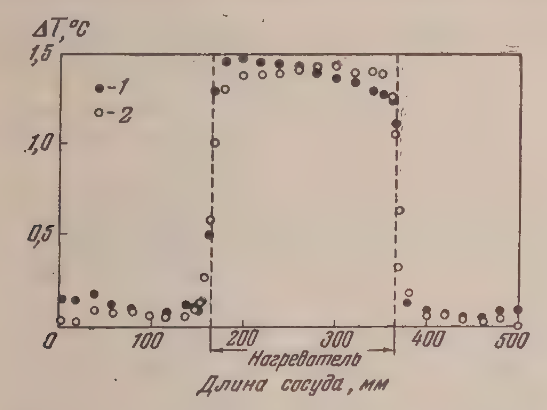


Рис. 6. Распределение разогрева ΔT по длине прибора при заполнении сосуда: *1* — водородом (100 *мм* рт. ст.) и *2* — в вакууме

при комнатной температуре. Эти данные были получены путем одновременного перемещения обоих спаев дифференциальной термопары вдоль сосуда. Практическое совпадение обеих кривых позволило считать теплоотвод Q_4 вдоль капилляра в обоих случаях одинаковым.

Общую точность измерения коэффициентов теплопроводности мы оцениваем в ±5%.

Выводы

Предложен видоизмененный метод определения теплопроводности газов и газовых смесей, основанный на измерении тепловых потоков и разогревов, возникающих в цилиндрическом сосуде, по оси которого помещен нагреватель специальной конструкции. Метод позволяет измерять теплопроводность ряда химически активных газов и их смесей при таких температурах, при которых отсутствует химическое взаимодействие компонентов. Получены значения коэффициентов теплопроводности для H_2, C_2H_4, Cl_2, HCl, $C_2H_4Cl_2$, CO_2 и систем $H_2 + Cl_2$ при 20, 60 и 150° С, (1 : 1)+ HCl при тех же температурах и $C_2H_4 + Cl_2$ при 20° С. На примере данных для CO_2 показана сопоставимость значений, полученных в настоящей работе, с имеющимися в литературе табличными данными.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
13.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский, Журн. физ. химии, 20, 1325, 1946.
2. А. М. Маркевич, Журн. физ. химии, 22, 941, 1948.
3. А. М. Маркевич, Журн. физ. химии, 30, 735, 1956.
4. Сборник «Нормы теплового расчета котельного агрегата», Всесоюзный НИИ им. Дзержинского, Госэнергоиздат, 1952.
5. J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Berlin, 1943.
6. Б. А. Столяров, В. В. Ипатьев и В. П. Теодорович, Журн. физ. химии, 24, 166, 1950.

7. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen.
8. Д. Кэй и Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ИИЛ, М., 1949.
9. S. Chapman a. T. G. Cowling, The mathematical theory of nonuniform g ses, Cambridge, 1939.
10. W. B. Manna. B. G. Dickins, Proc. Roy. Soc., A134, 77, 1931.

DETERMINATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENTS OF GASE AND GASEOUS MIXTURES

A. M. Chaikin **and** ***A. M. Markevich*** *(Moscow)*

Summary

A modified method has been proposed for determining the thermal conductivitie of gases and of gaseous mixtures based on heat flow and temperature increase measure ments in a cylindrical vessel along the axis of which is a heating element of special de sign. The method permits the thermal conductivities oı a number of chemically activ gases and of their mixtures to be measured at temperatures at which no reaction is takin place between the components. Values have been obtained for the thermal conductivit coefficients of H_2, C_2H_4, Cl_2, HCl, $C_2H_4Cl_2$, CO_2 and of the systems $H_2 + Cl_2$ at 20, 6 and 150° C, $H_2 + Cl_2$ (1 : 1) + HCl at the above temperatures and $C_2H_4 + Cl_2$ a 20° C. As illustrated by the case of CO_2 the values of the present study were shown to b in conformity with published tabular data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 1

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

VIII. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

В. К. Семенченко и Я. В. Егупов

На основании представлений, развитых одним из нас [1—5], о термоди-мическом тождестве фазовых переходов второго рода и критических лений следует, что теплоемкость жидких смесей в критической области сслаивания должна проходить через максимум.

Этот вывод получил экспериментальное подтверждение в работах по измерению плоемкости в двойных жидких смесях, выполненных в различных лабораториях и зличными методами: К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич [6] обна-жили максимум теплоемкости в системе фенол — вода; В. П. Скрипов и В. К. Се-нченко [7—9] в системах нитробензол — гексан, нитробензол — гептан и три-иламин — вода; Юра, Фрага, Маки и Хильдебрандт [10] — в системах триэтил-ин — вода и фторгептан — изооктан. Х. И. Амирханов и И. Г. Гурвич [11] сначала могли обнаружить максимума теплоемкости в системе фенол — вода и, руковод-вуясь теоретическими соображениями И. Р. Кричевского [12] о зависимости величи-и скачка теплоемкости от формы кривой растворимости, сочли ошибочными резуль-ты, полученные К. Г. Хомяковым, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич, и поставили д сомнение правильность их методики. Но, повторив свои опыты [13], они нашли мак-мум теплоемкости в системе фенол — вода и тем самым признали неосновательность оих критических замечаний в отношении результатов К. Г. Хомякова, В. А. Холлер М. А. Некрашевич. Заметим, что только В. П. Скрипов и В. К. Семенченко [9] про-ли систематические измерения при различных концентрациях в системе триэтил-ин — вода.

В настоящей работе излагаются результаты измерений теплоемкости системах нитробензол — *н*-гептан и нитробензол — *н*-октан и в тройной стеме *н*-пропиловый спирт — вода — азотнокислый натрий при одном отношении между компонентами.

Измерения теплоемкости велись при помощи калориметра без размешивания, ем-остью 5,5 *мл*, изотермическим способом с кратковременным главным периодом и малыми подъемами температуры (0,02° С) [14].

Вещества, применявшиеся для приготовления смесей, имели следующие показа-ли преломления n_D^{20}: нитробензол 1,5520; *н*-гептан 1,3884; *н*-октан 1,3980. Табличные личины n_D^{20} для этих веществ соответственно следующие: 1,5524; 1,3876 и 1,3988. пределение показателя преломления производилось с точностью до $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

Мы не нашли в литературе сведений о кривых растворимости для систем нитро-нзол — *н*-гептан и нитробензол — *н*-октан. Из работы [15] мы могли получить све-ния только о критических температурах расслаивания для этих систем; они оказа-ись равными: для системы нитробензол — *н*-гептан 19,48° С, для системы нитробен-л — *н*-октан 19,67° С. Критические температуры расслаивания, полученные нами, ответственно равны: для системы нитробензол — *н*-гептан 20,68° С и для системы итробензол — *н*-октан 20,06° С. Отсюда видно, что критические температуры наших астворов отличаются от литературных данных.

Температура расслаивания растворов вблизи критической точки, определяемая о началу помутнения, дана в табл. 1 и на рис. 1

Как видно из рис. 1, ход температуры расслаивания свидетельствует о том, что ирина критической области по оси концентраций мала, что подтверждено наблюден-ым нами ходом изменения соотношения между объемами фаз, возникающих в резуль-ате расслаивания. Этот ход для системы нитробензол — *н*-октан представлен в табл. 1 на рис. 1, *б*. Он отличается быстрым уменьшением объема верхней фазы с увеличением онцентрации нитробензола в растворе, например в растворе, содержащем 51,24 мол. % итробензола, соотношение между объемами фаз равно 1 : 1, а в растворе с 55,87 мол. %

нитробензола расслаивание наступает у самой поверхности жидкость — пар. Отсн вытекала необходимость более точно определять критическую концентрацию и бр для исследования теплоемкости растворы, мало отличающиеся по своей концентрац

Мы были вынуждены вести измерения в небольшом температурном интервале, р ном 0,7—0,8° С Мы не могли расширить величину этого интервала, поскольку опыты данной серии измерений должны быть проведены без перерыва.

Для снятия политерм теплоемкости применялись свежеприготовленные раство Измерения вязкости [16] и теплоемкости [17] показали, что результат опыта зави от того, подвергалась ли система р слаиванию до опыта, или нет. Поэто мы в процессе приготовления раство нитробензол — *н*-гептан и нитроб зол — *н*-октан, имеющих верхнюю кр тическую температуру, несколько п вышающую комнатную температу стремились к тому, чтобы сама пр цедура приготовления раствора не в к расслаиванию. Для этого жидко наливались в колбу так, чтобы они смешивались, а образовывали два сл расположенные соответственно их уде ному весу, и в таком виде перевс лись в воздушный термостат, окруж ший оболочку калориметра. После т как жидкости в этом термостате прог вались до температуры 30° С, на превышающей температуру расслаи ния, мы их взбалтывали и получ смесь, еще ни разу не подвергавшу расслаиванию. Не вынося раствора термостата, мы наполняли им кало метрический стаканчик.

Таблица 1

Температуры расслаивания нитробензол — *н*-октан в критической области расслаивания и соотношение между объемами фаз, возникших при расслаивании

Концентрация в %		Температура расслаивания, °С	$\frac{v_1}{v_1 + v_2}$
весовая	мольная		
50,00	48,13	19,94	0,6
53,11	51,24	20,01	0,5
54,15	52,28	20,05	0,44
54,66	52,28	20,06	—
55,42	53,56	20,00	0,33
56,57	54,72	19,96	0,15
57,71	55,87	19,90	0,04

Примечание: v_1 — объем верхней фазы, v_2 — нижней фазы. Определение температуры расслаивания раствора концентрации 52,81 мол. % производилось с раствором, бывшим в употреблении при измерении теплоемкости.

Такие предосторожности не собл дались при приготовлении раствор пропиловый спирт — вода — азотно лый натрий, так как в этом случае мерения велись в области нижней к тической температуры, превышав комнатную температуру.

Измерения теплоемкости проводились в системе нитробензол — *н*-гептан при к центрациях нитробензола в 45,85; 46,83; 47,04; 47,08; 47,36; 47,79 мол. %, в сист нитробензол — *н*-октан при концентрациях нитробензола в 52,27; 52,52; 52,65; 52 53,06; 53,40 и 53,82 мол. % и в растворе тройной системы *н*-пропиловый спирт — вода азотнокислый натрий, включавшем в себя 37,73 вес. % *н*-пропилового спирта; 5 вес. % воды и 9,55 вес. % азотнокислого натрия.

Результаты этих измерений представлены в табл. 2—4, а в табл. 5 при дены сведения обобщающего характера о положении и величине макси мов теплоемкости в растворах нитробензол — *н*-гептан и в раство нитробензол — *н*-октан. На рис. 2—7 даны политермы теплоемкости д растворов нитробензол — *н*-октан, а на рис. 8 — изменение величи максимума теплоемкости для растворов нитробензол — *н*-гептан.

Из этих рисунков и таблиц мы видим, что в системе нитробензол— *н*-гептан и нитробензол — *н*-октан существует некоторая обла концентраций, в которой наблюдаются максимумы теплоемкости, а вну этой области есть такая концентрация, при которой величина максиму теплоемкости оказывается наибольшей. Если сопоставить ход изменен величины максимума теплоемкости от одной концентрации раствора к д гой с ходом температуры расслаивания в зависимости от концентрац то оказывается, что наибольшая величина максимума теплоемкости набл дается в таком растворе, температура расслаивания которого выше, у раствора других концентраций, т. е. в растворе критической концент ции. По мере удаления концентрации раствора от критической в и в другую сторону величина максимума теплоемкости уменьшается наконец, становится равной нулю. Следовательно, мы вправе говорить о которой определенной для данной системы области концентраций, в ко рой возможно существование максимумов теплоемкости на политерм

Таблица

Удельная теплоемкость растворов нитробензол — *н*-гептан

t, °C	C_p, $\frac{кал}{г\ град}$	t, °C	C_p, $\frac{кал}{г\ град}$	t, °C	C_p, $\frac{кал}{г\ град}$
= 45,85 мол. % нитробензола = 50,98 вес. %		c = 47,04 мол. % нитробензола = 52,18 вес. %		c = 46,83 мол. % нитробензола = 51,98 вес. %	
20,18	0,484	20,24	0,440	20,16	0,423
20,00	0,462	20,15	0,433	20,14	0,404
19,90	0,478	20,04	0,445	20,03	0,415
19,81	0,458	19,98	0,439	19,92	0,424
19,74	0,465	19,90	0,457	19,83	0,430
19,68	0,471	19,82	0,479	19,78	0,246
19,66	0,470	19,74	0,511	19,73	0,429
19,61	0,486	19,67	0,547	19,69	0,463
19,54	0,477	19,62	0,620	19,66	0,441
19,48	0,479	19,58	0,488	19,61	0,431
19,42	0,476	19,54	0,463	19,57	0,423
= 47,08 мол. % нитробензола = 52,25 вес. %		c = 47,36 мол. % нитробензола = 52,48 вес. %		c = 47,79 мол. % нитробензола = 52,93 вес. %	
		20,17	0,407	20,08	0,407
20,30	0,432	19,95	0,424	20,04	0,415
20,28	0,444	19,86	0,417	19,91	0,390
20,02	0,465	19,77	0,445	19,82	0,393
19,91	0,439	19,70	0,436	19,70	0,394
19,80	0,455	19,65	0,461	19,63	0,406
19,72	0,463	19,58	0,480		
19,66	0,504	19,55	0,454	19,58	0,419
19,64	0,497	19,53	0,404	19,53	0,399
19,61 (5)	0,535			19,46	0,405
19,57	0,490			19,41	0,407
19,52	0,466			19,34	0,416

Изложенный ход теплоемкости в системах нитробензол — *н*-гептан нитробензол — *н*-октан в критической области расслаивания находится полном соответствии с теоретическими соображениями одного из нас, огласно которым максимум теплоемкости в критической области расслаиания должен постепенно затухать по мере удаления концентрации расвора от критической, и нашедшими первое подтверждение при измерении еплоемкости в системе триэтиламин — вода [7].

Наличие максимума теплоемкости в тройной системе указывает на то, то физическая природа расслаивания в тройной системе, сопровождающеося в данном случае образованием двух фаз (в некоторых случаях может озникнуть три фазы [18]), является такой же, как и в двойной системе.

Из приведенных результатов измерения теплоемкости особое внимание ривлекает к себе температурный ход теплоемкости в растворах нитроензол — *н*-октан в содержанием нитробензола 52,81 мол. %. Величина аксимума теплоемкости для этого раствора равняется 300% и развитие того максимума сосредоточено в очень узком температурном интервале, авном 0,07°С. Такой ход максимума теплоемкости свидетельствует о том, то здесь в растворе происходит интенсивное изменение структуры раствоа, соответствующее переходу раствора от однофазного состояния к двухазному. Об особом состоянии раствора в этом температурном интервале оворит и наблюдение за временем, в течение которого устанавливается тем-

Таблица 3

Удельная теплоемкость растворов нитробензол — *н*-октан

t, °C	C_p, $\frac{кал}{г\ град}$
c = 52,27 мол. % нитробензола = 52,15 вес. %	
20,76	0,467
20,70	0,516
20,60	0,537
20,54	0,540
20,34	0,576
20,27	0,610
20,13	0,619
20,07	0,642
20,02	0,763
19,97	0,708
19,93	0,679
c = 52,65 мол. % нитробензола = 54,52 вес. %	
20,81	0,478
20,70	0,488
20,63	0,499
20,53	0,551
20,42	0,619
20,37	0,667
20,32	0,706
20,29	0,857
20,25	0,611
20,22	0,569
c = 52,81 мол. %. нитробензола = 54,66 вес. %	
20,85	0,452
20,73	0,446
20,64	0,444
20,54	0,461
20,52	0,470
20,50	0,503
20,49 (2)	0,462
20,49	0,450
20,46 (2)	0,532
20,46	0,560
20,43	0,95
20,41	1,89
20,40	0,490
c = 53,82 мол. % нитробензола = 55,75 вес. %	
20,67	0,460
20,54	0,447
20,14	0,450
20,33	0,461
20,24	0,472
c = 52,52 мол. % нитробензола = 54,38 вес. %	
20,83	0,470
20,71	0,484
20,62	0,504
20,49	0,515
20,41	0,532
20,36	0,548
20,32	0,581
20,29	0,627
20,26	0,774
20,23	0,568
20,19	0,547
c = 53,06 мол. % нитробензола 54,92 вес. %	
20,81	0,484
20,80	0,507
20,74	0,500
20,71	0,493
20,70	0,575
20,68	0,572
20,54	0,663
20,44	0,780
20,36	0,954
20,31	1,24
20,25	1,28
20,23	0,99
20,19	0,61
c = 53,40 мол. % нитробензола = 52,25 вес. %	
20,70	0,551
20,60	0,535
20,49	0,587
20,42	0,614
20,35	0,632
20,30	0,665
20,25	0,683
20,21	0,737
20,17	0,863
20,14	0,785
20,12	0,680
20,18	0,459
20,13	0,463
20,08	0,459
20,01	0,463
19,89	0,463

атурное равновесие после нагревании раствора в ходе калориметри-кого опыта. Обычно это время равнялось 3—4 мин., а в точке, соответствующ й наибольшему максимуму теплоемкости, продолжительность мени установления теплового равновесия оказалась равной 30 мин.

Необычная продолжительность времени установления теплового вновесия наблюдалась нами и в другом растворе нитробензол — н-октан при концентрации, близкой к критической концентрации и равной 53,06 мол. %. В этом растворе максимум теплоемкости более 100%, а продолжительность установления теплового равновесия при темпера-

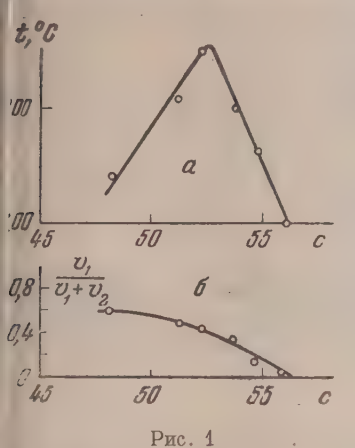


Рис. 1

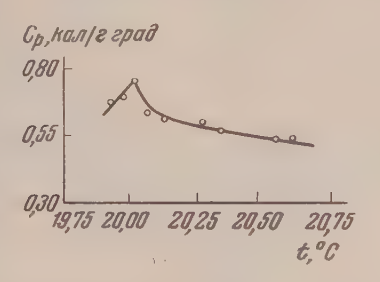


Рис. 2

с. 1. Определение критической концентрации в системе нитробензол — н-октан: — кривая температур расслаивания; б — соотношение между объемами фаз при температурах расслаивания

Рис. 2. Политерма теплоемкости смеси нитробензол — н-октан, 52,27 мол. % нитробензола

ре, соответствующей максимуму теплоемкости, оказалась равной 22 мин., е. несколько меньшей, чем в растворе критической концентрации. Приденные факты длительного времени, необходимого для установления плового равновесия в жидких смесях, до сих р, насколько нам известно, еще не наблюдаись, и мы их рассматриваем как признак го, что раствор нитробензол — н-октан с нцентрацией 52,81 мол. % действительно ень близок к раствору критической концентции.

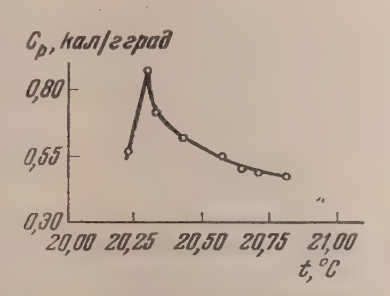


Рис. 3. Политерма теплоемкости смеси нитробензол — н-октан, 52,65 мол. % нитробензола

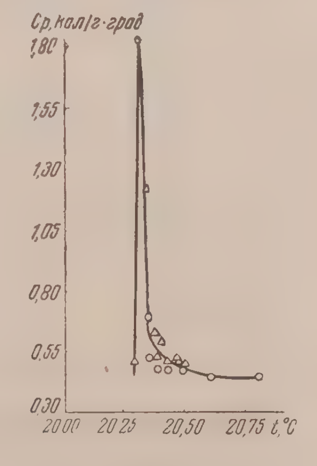


Рис. 4. Политерма теплоемкости смеси нитробензол — н-октан, 52,81 мол.% нитробензола

В связи с большой продолжительностью установления теплового равновесия при измерении теплоемкости в растворе критической концентрации возникает вопрос о том, в каком направлении влияет это обстоятель-

Таблица 4

Удельная теплоемкость раствора тройной системы, имеющего в своем составе 35,73 % вес. *н*-пропилового спирта, 54,72 % воды и 9,55 % азотнокислого натрия

t, °C	C_p, $\frac{кал}{г.\ град}$	t, °C	C_p, $\frac{кал}{г.\ град}$
32,34	0,677	32,97	0,813
32,47	0,685	33,03	0,830
32,65	0,668	33,09	0,865
32,69	0,683	33,12	0,890
32,75	0,709		
32,85	0,742		
32,90	0,781	33,15	0,829
		33,18	0,796
		33,20	0,789

ство на измерение величины максимума теплоемкости. Установле теплового равновесия происходило при температуре калориметра, меньш чем температура его оболочки, и вследствие этого наблюденный под

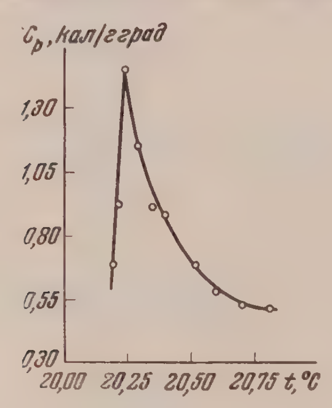


Рис. 5. Политерма теплоемкости смеси нитробензол — *н*-октан, 53,06 мол.% нитробензола

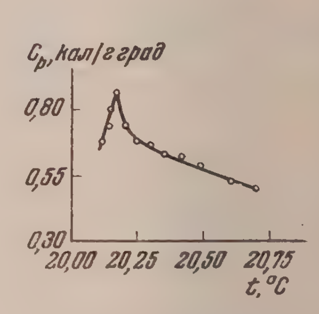


Рис. 6. Политерма теплоемкости смеси нитробензол — *н*-октан, 53,40 мол.% нитробензола

температуры калориметра в ходе калориметрического опыта оказывал за счет теплообмена, несколько больше того, который должен был произ ти под влиянием тепла, введенного при помощи нагревателя. Поэто наблюденные максимумы теплоем сти для растворов с 52,81 и 53 мол. % нитробензола, по сравнен с истинными, оказались несколь заниженными.

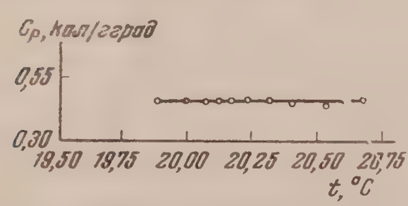


Рис. 7. Политерма теплоемкости смеси нитробензол — *н*-октан, 53,82 мол. % нитробензола

Заметим, что максимум тепло кости, развивающейся в интерв 0,07° С, было обнаружен именно тому, что мы вели опыт измере теплоемкости при малых подъем температуры (0,02° С). Большие по емы температуры сгладили бы теплоемкости.

Температурный ход теплоемкости в повторных опытах, произведен с той же самой порцией раствора, что и в первом опыте, оказывался та же, как и в первых опытах. Незначительные различия наблюдались толь

Таблица 5

Положение и величина максимума теплоемкости в растворах нитробензол — *н*-гептан и нитробензол — *н*-октан

Концентрация раствора, весовых	Концентрация раствора, мольных	Средний молекулярный вес раствора	Температура, соответствующая максимуму теплоемкости	$\frac{C_{p\ макс} - C_p}{C_p} \cdot 100\%$
		Нитробензол — *н*-гептан		
50,98	45,85	110,73	Максимума нет	
51,98	46,83	110,92	19,69	10
52,18	47,04	110,99	19,62	41
52,25	47,08	111,00	19,65	27
52,48	47,36	111,05	19,58	17
52,93	47,79	111,15	Максимума нет	
		Нитробензол — *н*-октан		
54,14	52,27	118,86	20,02	63
54,38	52,52	118,89	20,26	64
54,52	52,65	118,92	20,29	82
54,66	52,81	118,92	20,36	300
54,92	53,06	118,94	20,25	162
55,25	53,40	118,97	20,17	68
55,75	53,82	119,00	Максимума нет	

Примечание. C_p принадлежит почти горизонтальному участку политермы теплоемкости.

величине максимума теплоемкости и в его положении на оси температур, о является вполне закономерным, так как на результаты повторных мерений может оказать влияние и то, что в повторном опыте система одводится к расслаиванию не в первый раз истерезисные явления). В качестве примера мы приводим на рис. 9 сопоставление езультатов измерения теплоемкости в двух сериях в растворе нитробензол — *н*-октан содержанием нитробензола 52,81 мол. %.

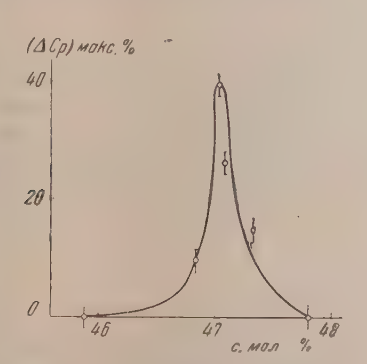


Рис. 8. Величина максимумов теплоемкости в смесях нитробензол — *н*-гептан

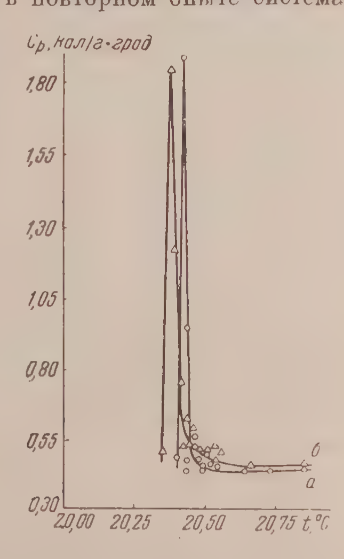


Рис. 9. Воспроизводимость результатов измерения теплоемкости в растворе нитробензол — *н*-октан критической концентрации

Из этого сопоставления видно, что общий ход политермы теплоемкости воспроизводится до значения величины максимума, положение которого на политерме, соответствующей повторной серии измерений, оказалось смещенным на 0,047° С.

Рассмотрим вопрос о ширине критической области расслаивания. I табл. 5 видно, что максимумы теплоемкости наблюдены в системе нитр бензол — *н*-гептан от 46,83 до 47,36 мол. %, в системе нитробензол — октан — от 52,27 до 53,40 мол. %. В системе триэтиламин — вода, по да ным В. П. Скрипова и В. К. Семенченко [7, 9], максимумы теплоемкос наблюдены в интервале концентраций от 2,85 до 12,6 мол. %. Из этих да ных следует, что критическая область расслаивания сосредоточена в ра личных системах в различных интервалах концентраций: в системе нитр бензол—*н*-гептан ширина критической области составляет около 0,5 мол. % в системе нитробензол — *н*-октан она более 1%, а в системе триэти амин — вода она более 10%, т. е. ширина критической области по конце трации изменяется в широких пределах — от долей мольного процен до десятков процентов.

Такие различия в протяженности критической области расслаиван у различных жидких систем заставляют быть особенно внимательны в выборе концентраций растворов для калориметрических опытов. Крит ческие концентрации по литературным данным могут отличаться бол чем на 1 мол. %, а ширина критической области расслаивания, как м видели, может составлять доли мольного процента. Поэтому, выбир концентрации растворов для калориметрических опытов по литературн данным, можно их выбрать настолько неудачно, что они окажутся леж щими вне критической области расслаивания, и максимум теплоемкос не будет обнаружен.

Наличие резких температурных изменений теплоемкости в крит ческой области расслаивания показывает, что критическое расслаиван является таким фазовым переходом, который происходит не изотермич ски и характеризуется конечным, хотя и малым, значением теплоты п вращения и изменения энтропии. Поскольку этот фазовый переход п исходит не изотермически, он не может быть отнесен к фазовым переход первого рода, а является закритическим переходом [5].

Явлению критического расслаивания мы находим аналог среди пол морфных превращений кристаллов. Так, например, Н. Н. Синельник [19], измеряя теплоемкость кварца в области его $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращений, наш что при $\alpha \rightarrow \beta$ превращениях кварца не существует изотермического прев щения. Аномальный рост теплоемкости, связанный с этим превращени кварца, начинается около 553° С и заканчивается при 574,1° С.

Если сопоставить температуры расслаивания растворов нитробензол *н*-октан и температуры, при которых возникают максимумы теплоемкос в этих растворах, то оказывается, что температуры возникновения ма симумов теплоемкости предшествуют температурам расслаивания, ес к расслаиванию подходить со стороны гомогенного состояния. Этот фа будет подробно рассмотрен в следующей статье и там будет показан что максимумы теплоемкости возникают в системах тогда, когда они я ляются еще агрегативно устойчивыми.

Выводы

1. Изучена температурная зависимость теплоемкости в системе нитр бензол — *н*-гептан и нитробензол — *н*-октан в критической области ра слаивания.

2. Подтверждено, что теплоемкость двойных жидких смесей в крит ческой области расслаивания при изменении температуры проходит чер максимум, и этим опровергнуто утверждение некоторых исследовател об отсутствии максимума теплоемкости, сомневавшихся в результатах и мерений, свидетельствовавших о наличии максимума теплоемкости в кр тической области расслаивания.

3. Величина максимума теплоемкости для данной системы зависит концентрации раствора. В растворе критической концентрации максиму

[те]плоемкости — наибольший. С увеличением и уменьшением концентра[ци]и раствора, по сравнению с критической, величина максимума теплоем[ко]сти уменьшается и, наконец, он совсем исчезает.

4. Наблюдения за установлением теплового равновесия в процессе из[ме]рения теплоемкости указывают на то, что в критической точке тепловое [ра]вновесие устанавливается в течение особенно длительного времени. [Эт]о указывает на особое состояние системы в критической точке расслаи[ва]ния.

5. Полученные экспериментальные данные подтверждают точку зрения [од]ного из нас о термодинамическом тождестве критических явлений и [фа]зовых переходов второго рода, поскольку рост теплоемкости вблизи [кр]итической точки является главнейшим признаком обобщенного крити[че]ского перехода.

6. Установлено, что критическая область расслаивания в двойных жид[ки]х смесях в зависимости от качественного состава смеси может прости[ра]ться от долей до десятков мол.%. Поэтому измерения теплоемкости [в с]истемах с узкой критической областью при наличии ошибки в опреде[ле]нии критической концентрации могут и не обнаружить максимума [те]плоемкости.

7. Установлено, что максимум теплоемкости в жидкой смеси может [ра]звиваться в очень узком температурном интервале. Так, в растворе [ни]тробензол — *н*-октан критической концентрации наблюден температур[ны]й ход теплоемкости с максимумом величиною в 300%, в интервале [0,0]7° С. Поэтому, если измерение теплоемкости ведется при относительно [бо]льших подъемах температуры в ходе отдельного калориметрического [оп]ыта, то максимумы теплоемкости обнаружены не будут.

8. Экспериментально показано, что в тройных жидких системах тепло[ем]кость в критической области расслаивания проходит через максимум, [та]к и в двойных системах. На основании этого сделано заключение, что [фи]зическая природа расслаивания в двойных и тройных системах одина[ко]ва.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947.
2. В. К. Семенченко, Вестн. МГУ, № 11, 103, 1948.
3. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952.
4. В. К. Семенченко, ДАН, 92, 625, 1953; 99, 1045, 1954.
5. В. К. Семенченко, Обобщенные критические явления. В сборнике «Применение ультраакустики к исследованию вещества», вып. III, Изд-во МОПИ, М., 1956.
6. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич, Журн. физ. химии, 25, 1469, 1951.
7. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951.
8. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, ДАН, 85, 1325, 1952.
9. В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 29, 174, 1955.
10. G. Jura, D. Fraga, G. Maki, J. N. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., 39, 19, 1953.
11. Х. М. Амирханов и И. Г. Гурвич, ДАН, 91, 221, 1953.
12. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.—Л., 1952.
13. Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич и Э. М. Матизен, ДАН, 100, 735, 1955.
14. Я. В. Егупов, Журн. физ. химии, 31, 1587, 1957.
15. Woodburn, Smitt a. Tetewsky, Ind. Eng. Chem., 36, 588 1944.
16. Е. Л. Зорина и В. К. Семенченко, ДАН, 84, 1191, 1952.
17. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 29, 194, 1955.
18. Timmermans, Zs. phys. Chem., 58, 129, 1907.
19. Н. Н. Синельников, ДАН, 92, 369, 1953.

SECOND-ORDER PHASE TRANSITIONS AND CRITICAL PHENOMENA

VIII. THE HEAT CAPACITIES OF LIQUID MIXTURES IN THE CRITICAL REGION OF SEPARATION

V. K. Semenchenko **and** ***Ya. V. Egupov*** *(Moscow)*

Summary

The temperature dependence of the heat capacities of the lequid mixtures nitrob zene-*n*-heptane and nitrobenzene-*n*-octane has been experimentally investigated. appearance of maxima in the heat capacities was observed, with the greatest values mixtures of critical composition, the values diminishing to zero as the composition rece from the critical. Hence the conception as to the thermodynamic identity between tical phenomena and second-order phase transitions was experimentally substantiat

It was found that the critical region of separation of binary liquid mixtures in rious systems may change from fractions to tens of molar percentages.

A maximum in the heat capacity was observed for the ternary system *n*-propyl cohol-water-sodium nitrite.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ В ВЫСОКОПОЛИМЕРАХ

III. ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ. АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. С. Липатов, В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский

В настоящее время установлено, что перемещение цепных молекул ри их деформации и ориентации носит диффузионный характер [1]. тсюда следует, что всякое выпрямление цепи, т. е. переход ее к менее ероятному состоянию, будет затруднять ее дальнейшее перемещение, риводя таким образом к потере цепью гибкости и понижению скоростей элаксационных процессов. Такое явление «механического стеклования» ыло показано в работе В. А. Каргина и Н. В. Михайлова [2] на примере идратцеллюлозы. При рассмотрении этого вопроса необходимо также читывать происходящее при ориентации изменение межмолекулярного заимодействия, которое, как было показано нами ранее [3], может умень-ааться или увеличиваться, способствуя облегчению или затруднению ротекания процессов релаксации.

С другой стороны, известно, что при ориентации полимеров при темпе-атурах, выше их температуры стеклования, в них возникают силы, пре-ятствующие деформации и носящие энтропийный характер. Эти внутрен-ие напряжения при быстром охлаждении полимера после растяжения замораживаются» в полимере, и последний остается в неравновесном на-ряженном состоянии. Энтропийные внутренние напряжения зависят от эмпературы, поскольку они определяются тепловым движением цепной олекулы. Последнее не может сильно измениться при переходе через эмпературу стеклования, и поэтому замораживание внутренних напряже-ий обусловлено резким возрастанием вязкости системы. Собственно поте-я цепями гибкости, т. е. случай, когда энергия теплового движения ста-овится ниже величины энергетического барьера вращения, происходит, чевидно, при температурах намного более низких, чем температура стекло-ания (это следует хотя бы из сохранения гибкости полимерных цепей растворах при низкой температуре). Наличие в ориентированных поли-ерах замороженных внутренних напряжений должно способствовать нижению температуры стеклования, приводя при температурах, близких ней, к разрыву узлов образовавшейся при стекловании сетки. В литера-уре имеются данные, показывающие, что с увеличением внутренних на-ряжений температуры размягчения или сокращения ориентированных олимеров понижаются. Это было показано в работе Мюллера [4] и Ниль-она и Бухдала [5] на примере полистирола. Имеются и другие данные, снованные главным образом на изучении диэлектрических свойств риентированных полимеров, показывающие изменения релаксационного пектра полимеров при их ориентации [6]. Однако число работ, посвящен-ых вопросу о влиянии ориентации на температуры стеклования, очень евелико, и, в частности, отсутствуют данные, показывающие, насколько зменяются температуры размягчения ориентированных пленок по сравне-ию с неориентированными. С целью выяснения этого вопроса нами ыли исследованы температуры сокращения ориентированных и неориен-ированных образцов полистирола как полимера, к которому относятся итературные данные, и полиметилметакрилата, данные по которому нам еизвестны.

Методика измерений

Температуры размягчения полимеров определялись нами следующим образом Образец ориентированного полимера подвешивался в стеклянной трубке, снабженно электрическим нагревателем, намотанным на ее поверхности. Наблюдение за образцо велось при помощи горизонтального микроскопа. Окуляр микроскопа имел шкалу н 100 делений. Микроскоп устанавливался на таком расстоянии от образца, чтобы ег изображение укладывалось в 50 делений. Таким образом имеющее место при постепен ном нагревании сокращение ориентированного образца могло улавливаться при изме нении длины на 0,1—0,2%. За температуру размягчения принималась температура при которой имело место заметное изменение длины образца (примерно 0,2%) при на греве со скоростью 1—2,5°/мин. Скорость обогрева регулировалась реостатом. Для опре деления температур размягчения неориентированных пленок к ним подвешивалс груз. Температура размягчения полиметилметакрилата определялась при нагревани его в воде, что делалось для ускорения прогрева толстых (~2—3 *мм*) образцов, имев шихся в нашем распоряжении. Толщина пленок полистирола была около 0,1 *мм* и мен ше. Характеристики примененных образцов и условия их ориентации описаны нам ранее [3].

Результаты и их обсуждение

Предполагая, что влияние внутренних напряжений на температур размягчения аналогично действию внешних напряжений, нами сравни вались температуры размягчения (сокращения) пленок, имеющих замо роженные внутренние напряжения, и температуры начала деформаци неориентированных пленок под действием напряжений, близких по свое величине к внутренним напряжениям в образцах ориентированных поли меров. Можно считать, что напряжения, замороженные в ориентированно образце, близки по своей величине к напряжениям, заданным при дефо мации: это следует хотя бы из того, что небольшое уменьшение растягив ющего усилия в процессе деформации сразу приводило к некоторому с кращению образца. Следует отметить, что на ход наших дальнейших ра суждений не будет влиять возможное обстоятельство, что действител ные внутренние напряжения меньше заданных. Данные, полученные дл полистирола, приведены в таблице.

Температуры размягчения ориентированной и изотропной пленок полистирола при разных напряжениях и удлинениях

Изотропная пленка		Ориентированная пленка		
Заданное напряжение, *г/мм²*	$t_{\text{разм}}$	Заданное напряжение, *г/мм²*	Относительное удл., %	$t_{\text{разм}}$
530	65	530	3540	94
	63			88
500	65			91
317	68			91
200	76	395	5600	97
192	74			97
80	83	192	2850	94
94	78			91
12,5	87	317	5600	83
8,2	82			83
6,5	87			85
10	90			93

Прогрев ориентированных пленок при заданной деформации (4—12 ча при 120° С) с целью понизить внутренние напряжения за счет релаксац приводил к повышению температуры размягчения до 98—100° для плено растянутых до относительного удлинения 2000—3000% при напря ниях порядка 300—500 *г/мм²*.

Из таблицы следует, что в случае действия приблизительно равн напряжений температура размягчения неориентированного образца леж

начительно ниже. Если эту температуру экстраполировать на нулевое начение напряжения, мы получим температуру размягчения порядка 5—90°, в согласии с литературными данными для полистирола. При том температуры размягчения пленок с большими внутренними напряжениями совпадают с таковыми для изотропной пленки при малых напряжениях. Понижение внутренних напряжений за счет прогрева пленок приводит, как мы отметили, к повышению температуры размягчения.

Температура размягчения ориентированного полиметилметакрилата была найдена равной 84—87°, в то время как температура размягчения изотропного образца составляет 98°. (Последняя температура была определена при помощи динамометрических весов при напряжении 6,65 *г/мм*^{2}. К сожалению, мы не смогли определить температуру размягчения полиметилметакрилата при разных внешних напряжениях, так как располагали только толстыми образцами.) Усадка ориентированного полиметилметакрилата при 98° составляет $\sim$ 14—18%. Таким образом если у полистирола температуры размягчения ориентированных образцов с большими внутренними напряжениями совпадают с таковыми для изотропных образцов при очень малых напряжениях, то для полиметилметакрилата такое явление не имеет места. Это, безусловно, указывает на различия в механизме стеклования этих полимеров.

Стеклование полимера определяется двумя причинами: во-первых, усилением межмолекулярного взаимодействия при понижении температуры и, во-вторых, усилением внутримолекулярного взаимодействия. Обе эти причины вызывают потерю цепями подвижности [7]. Тот факт, что температуры размягчения ориентированных пленок в случае полистирола лежат значительно выше, чем для неориентированных пленок, при действии равных внешних напряжений, указывает на то, что релаксационные процессы в ориентированном полистироле заторможены. Вместе с тем найденное нами понижение плотности упаковки полистирола при его ориентации [3] должно было бы, как и наличие внутренних напряжений, способствовать понижению температуры стеклования. Полученные данные могут быть объяснены следующим образом. Полистирол, в котором нет сильно взаимодействующих полярных групп, не является полимером, стеклование которого определяется возникновением прочных межмолекулярных связей. Наличие больших внутренних напряжений должно приводить к понижению температуры размягчения, тем большему, чем больше величина внутренних напряжений [4]. Таким образом, температура размягчения ориентированного образца должна была лежать ниже, чем для образца, не подверженного действию сил и неориентированного. Между тем эти температуры совпадают в пределах воспроизводимости опытов. Это может быть связано только с тем, что выпрямление цепей, имеющее место при ориентации, затрудняет переход цепи от одной конфигурации к другой, что эквивалентно повышению температуры стеклования. Температура размягчения ориентированного полистирола будет в нашем случае определяться двумя факторами: внутренними напряжениями, понижающими температуру размягчения, и явлением механического стеклования. Оба эти эффекта, возможно, в какой-то степени компенсируют друг друга. Понижение внутренних напряжений за счет их релаксации приводит к тому, что температура размягчения ориентированного образца становится выше, чем для неориентированного.

В случае полиметилметакрилата нет совпадения температур размягчения ориентированных образцов с большими напряжениями с температурой размягчения неориентированного образца. Это соответствует развитым нами представлениям о разрыхлении структуры полиметилметакрилата при его ориентации, которое в данном случае (сильно полярный полимер) должно резко понизить температуру стеклования, в то время как ожидать очень большого изменения конфигурационного набора этого полимера

при деформациях его до 100—120% нельзя, хотя оно, безусловно, имее место. Поэтому в данном случае наличие внутренних напряжений и рых лости упаковки приводят к снижению температуры размягчения.

Выводы

1. Исследованы температуры размягчения ориентированных и не ориентированных образцов полистирола и полиметилметакрилата.

2. Высказано предположение о том, что температура стеклования ориен тированных полимеров может понижаться по сравнению с изотропны полимером в том случае, когда стеклование обусловлено образование связей между полярными группами полимера (полиметилметакрилат и повышаться в случае, если стеклование обусловлено обеднением конфи гурационного набора при ориентации (полистирол).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
22.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Алфрей, Механические свойства высокополимеров. ИЛ, 1952.
2. Н. В. Михайлов и В. А. Каргин, Труды IV конференции по высоком лекулярным соединениям, 1948, стр. 138.
3. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, и Г. И. Слонимский, Журн. фи химии, 30, 10, 1956.
4. F. H. Müller, Koll. Zs., 95, 136, 1941.
5. L. Nielsen, R. Buchdahl, Journ. Appl. Phys., 21, 488, 1950.
6. F. Müller, K. Hoff, Koll. Zs., 145, 157; 148, 83, 1956; Г. П. Михай лов, Журн. физ. химии, 21, 1395, 1951.
7. Г. Л. Слонимский, Докторская диссертация, 1947.

ORIENTATION STUDIES IN HIGH POLYMERS

III. THE EFFECT OF ORIENTATION ON THE SOFTENING TEMPERATURE OF AMORPHOUS POLYMERS

Yu. S. Lipatov, V. A. Kargin **and** ***G. L. Slonimskiĭ*** *(Moscow)*

Summary

The softening temperatures of oriented and non-oriented polystyrene and polymethy methacrylate specimens have been investigated. It has been suggested that the softer ing temperature of oriented polymers may drop in comparison with the isotrop specimen when the vitrification is due to bond formation between the polar groups (the polymer (polymethyl methacrylate) and may rise when the vitrification is cause by loss in chain flexibility owing to impoverishment of the set of configurations throug orientation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРИИ АЛКИЛ-β-АМИНОВИНИЛКЕТОНОВ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

У. Домбровская, Ю. А. Пентин, Я. Домбровский, В. М. Татевский и Н. К. Кочетков

Настоящая работа находится в непосредственной связи с работами , 2] по исследованию таутомерии алкил-β-аминовинилкетонов, опубли- ванными ранее. Эти исследования сводились к выяснению вопроса о ществовании енамино-имидной таутомерии, чему посвящено также и нное исследование.

В литературе имеется много работ по изучению возможности существования ена- ино-имидной таутомерии для аминопроизводных β-дикарбонильных соединений бота Ауверса и Зуземила [3] являлась как бы завершением определенного периода следований в этой области. Эти авторы предполагали, что аминопроизводные β-ди- рбонильных соединений обладают преимущественно енаминостроением.

Существование другой таутомерной формы они допускали лишь в виде примеси, торую невозможно было бы обнаружить методами, применяемыми в их работе.

Этот вывод был сделан на основании рефрактометрических данных. Например, аминокротоновый эфир обладает экзальтацией молекулярной рефракции порядка ух единиц. Такие же экзальтации обнаружились для соответствующих дизамещенных азота соединений. Отсюда, по мнению авторов, вытекало, что и незамещенное соеди- ние обладает полностью или, по крайней мере, преимущественно енаминостроением, к как несопряженная (в данном случае) имидная форма могла бы иметь только не- ачительную экзальтацию.

Авторы затем рассмотрели ацетилацетонамин — соединение, весьма близкое к ис- едуемым в настоящей работе веществам. Они предположили, что в случае таутомерии огут существовать одна сопряженная и другая несопряженная формы:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}-CH_3 \quad \text{и} \quad CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_3.$$

Величина экзальтации для ацетилацетонамина была получена значительно боль- ей, чем для его замещенных. Отсюда авторы сделали вывод, что у этого соединения ет таутомерии и оно обладает енаминостроением. Они упустили, однако, из виду озможность существования еще одного имидного таутомера:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_3,$$

де имеется сопряженная система двойных связей. Для соединения этой формулы акже следовало бы ожидать большой экзальтации. Авторы [3] таким образом не до- азали, что ацетилацетонамин преимущественно обладает енаминостроением. Однако деланные ими выводы оставались общепризнанными вплоть до настоящего времени.

В последнее время исследования А. Н. Несмеянова, Н. К. Кочеткова и Я. Дом- ровского [1, 2], а также результаты, полученные в работе Уэна и Мартелла [4], ставят од сомнение выводы Ауверса относительно существования енамино-имидной тауто- ерии у такого типа соединений.

Н. К. Кочетков и Я. Домбровский [2] предположили существование следующих аутомерных форм алкил-β-аминовинилкетонов:

$$RCH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-NH_2\ (А) \qquad RCH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-CH=NH\ (Б)$$

$$RCH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH=NH\ \ (В) \qquad RCH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH=CH-NH_2\ (Г).$$

На основании полученных ими рефрактометрических и других данных они искл чили две последние формы. Путем перегонки они выделили из смеси одну форму, ко рую назвали α-формой. Продукт, который получается в процессе изменения α-форм они считают смесью двух форм (α- и β-форм).

Полученные в настоящей работе данные по инфракрасным спектрам алкил-β-амин винилкетонов также говорят в пользу существования енамино-имидной таутомер и помогают выяснить структуры, соответствующие той или другой из названных фор

Нами исследовались следующие соединения общей формулы

$$R' - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH = CH - NR''_2.$$

$R' = CH_3$, $R'' = H$ метил-β-аминовинилкетон (I); $R' = C_5H_{11}$, $R'' = H$ амил-β-аминов никлетон (II); $R' = C(CH_3)_3$, $R'' = H$ *трет*-бутил-β-аминовинилкетон (III); $R' = C$ $R'' = C_2H_5$ метил-β-диэтиламиновинилкетон (IV); $R' = C(CH_3)_3$, $R'' = C_2H_5$, *тре* бутил-β-диэтиламиновинилкетон (V). Перед каждой съемкой спектра все вещест дважды перегонялись в вакууме; их константы хорошо совпали с приведенны в литературе данными (метил- и амил-β-аминовинилкетон см. [1], *трет*-бутил- аминовинилкетон см. [2], метил-β-диэтиламиновинилкетон см. [5]).

Инфракрасные спектры поглощения исследуемых соединений регистр ровались на однолучевом приборе ИКС-11 с использованием призм LiF, NaCl и KBr. Спектральная ширина щели составляла; в облас 400—500 $см^{-1}$ — 5,21 $см^{-1}$, в области 500—700 $см^{-1}$ — 7,31 $см^{-1}$, в облас 700—900 $см^{-1}$ —4,1 $см^{-1}$, в области 900—1100 $см^{-1}$— 5,3 $см^{-1}$, в облас 1100—1700 $см^{-1}$—9,3 $см^{-1}$, в области 1700—2400 $см^{-1}$ — 15,1 $см^{-1}$, в о ласти 2400—3500 $см^{-1}$ — 7,3 $см^{-1}$.

Спектры веществ в жидком состоянии записывались при различн толщинах слоев (см. спектры) в кювете с окнами из KBr. Для изучен спектров веществ, замороженных при низких температурах, использовала кювета, описанная в работах Ю. А. Пентина и В. М. Татевского [6, В этой кювете вещество перегонялось непосредственно на окно кювет охлажденное до —120° С. Методика позволила получить спектр прибл зительно чистой α-формы (см. выше). Для съемки спектра водного раст ра метил-β-аминовинилкетона была использована кювета с окнами материала KRS-5. Полученные спектры приведены на рисунках. Соеди ния I, II, III и V исследовались в жидком и твердом состояния IV — только в жидком состоянии, а I — также и в водном растворе.

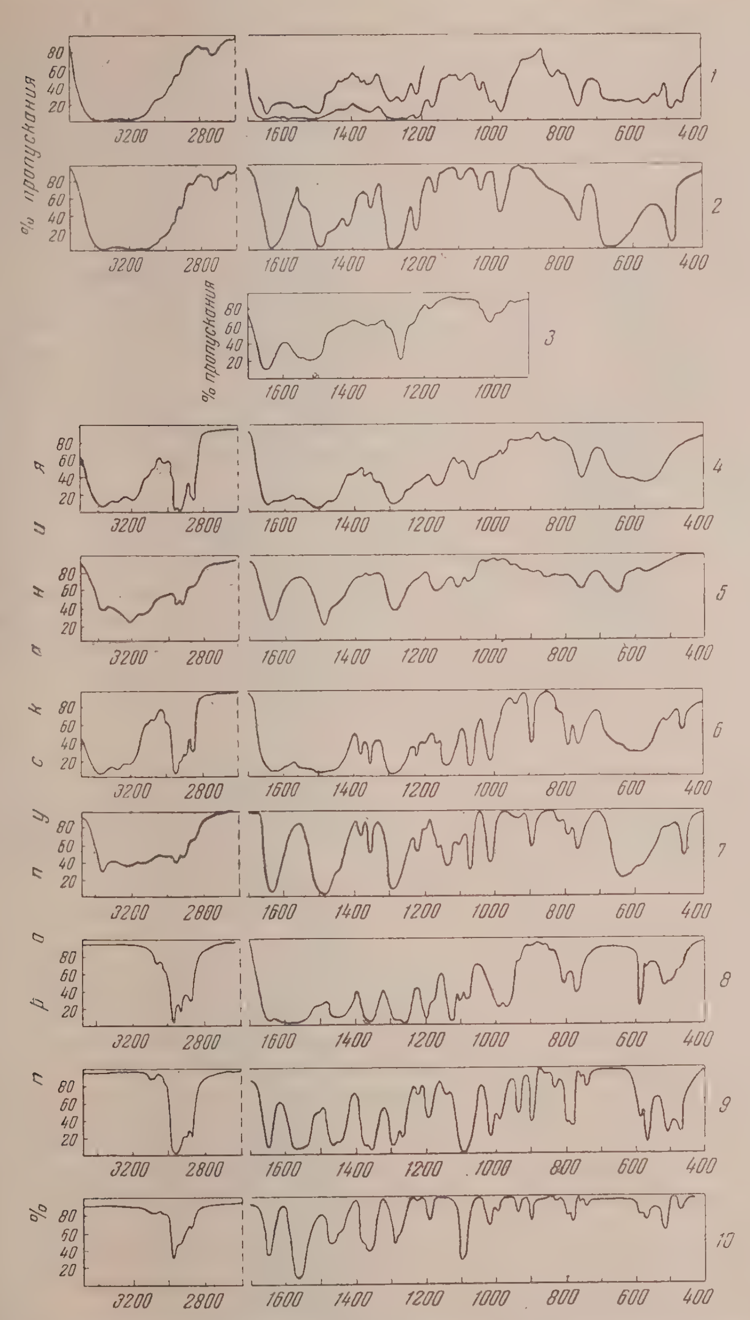
Обсудим все эти спектры в сравнении.

Область 2800—3500 $см^{-1}$, валентных, X—H — кол баний. У всех соединений наблюдается ряд полос в области 2800 3000 $см^{-1}$, которые соответствуют частотам колебаний различных C— связей. В спектрах метил-β-аминовинилкетона, амил-β-аминовинилкето и *трет*-бутил-β-аминовинилкетона (спектры *1*, *2*, *4*, *5*, *6*, *7*) имеет сильное поглощение в области 3000—3500 $см^{-1}$, которое соответству полосам колебаний NH— и OH — связей участвующих в образован различного типа водородных связей *.

Поскольку метил-β-аминовинилкетон (спектры *1* и *2*) поглоща во всей этой спектральной области очень сильно и отдельные поло даже при тонких слоях вещества почти не разрешаются, то удобнее буд разобраться прежде в спектрах других соединений. Например, в спект жидкого амил-β-аминовинилкетона (спектр *4*) наблюдаются четыре с личимых пика или полосы поглощения. Полосы 3116 и 3196 $см^1$ соответствуют частотам колебаний гидроксильной группы енольн формы, что согласуется с литературными данными [8, 9]. Кроме тог

---

* Полосы, обусловленные колебаниями OH- и NH_2-групп, свидетельствуют образовании внутримолекулярной водородной связи, так как имеет место пониж ние частот по сравнению со значениями, обычными для этих групп при отсутств такой водородной связи [8, 9, 11, 12]. Поэтому алкил-β-амилвинилкетонам мож приписать структуру хелатов.



1 — метил-β-аминовинилкетон, жидкость, α — 0,013 *мм*; 2 — метил-β-аминовинилкетон, перегнанный непосредственно на окно, охлажденное до —120° С (кристалл); 3 — метил-β-аминовинилкетон, водный раствор (14%), α — 0,013 *мм*; 4 — амил-β-аминовинилкетон, жидкость, α — 0,013 *мм*; 5 — амил-β-аминовинилкетон, перегнанный непосредственно на окно, охлажденное до — 120° С (кристалл); 6 — *трет*-бутил-β-аминовинилкетон, жидкость α — 0,013 *мм*; 7 — *трет*-бутил-β-аминовинилкетон, перегнанный непосредственно на окно, охлажденное до — 120° С (кристалл); 8 — метил-β-диэтиламиновинилкетон, жидкость, α — 0,013 *мм*; 9 — *трет*-бутил-β-диэтиламиновинилкетон, жидкость, α — 0,013 *мм* (400—700 *см* α — 0,088 *мм*); 10 — *трет*-бутил-β-диэтиламиновинилкетон, перегнанный непосредственно на окно, охлажденное до —120°С (кристалл).

имеются также полосы поглощения аминогруппы 3293 и 3365 $см^{-1}$, чт также соответствует литературным данным [10].

В спектре твердого амил-β-аминовинилкетона (спектр *5*), т. е. α-форм вещества (см. выше), имеются полосы поглощения 3140 и 3222 $см^{-}$ соответствующие колебаниям ОН-группы, которые относительно бол интенсивны и несколько смещены по сравнению со спектром жидкой фаз в то же время в спектре α-формы относительная интенсивность погл щения падает в том участке, где расположены (ср. спектр *4*) соотве ствующие полосы поглощения аминогруппы; нет, например, полос соответствующей полосе поглощения 3293 $см^{-1}$, имеющейся в спект жидкой фазы. Полоса 3380 $см^{-1}$ соответствует, возможно, частоте кол баний NH-связи имидной группы. Сопоставляя эти факты, можно пре полагать, что α-форма является более или менее чистой имидно-енольно формой (*Б*).

Внимательное рассмотрение спектров метил-β-аминовинилкетон (спектры *1* и *2*) также не обнаруживает противоречий с этим выводо Возможность существования другой енольной формы исключается н основании следующих данных.

Во-первых, в спектре метил-β-диэтиламиновинилкетона (спектр *8* т. е. дизамещенного у азота соединения, полос, соответствующих колеб ниям ОН-группы, не имеется. Отсюда можно сделать вывод, что в случа таутомерии исследуемых в настоящей работе соединений водород, св занный с α′-углеродом, не участвует в таутомерном процессе превращени форм, т. е. процесс, отображаемый химическим уравнением

$$RCH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH-NH_2 \rightleftarrows RCH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH=CH-NH_2,$$

не имеет места.

Во-вторых, нужно заметить, что спектры *трет*-бутил-β-аминовини кетона (спектры *6* и *7*) содержат полосы, соответствующие колебания енольной группы, что указывает на участие водорода аминогруппы в пре полагаемом таутомерном процессе.

Эти выводы полностью согласуются с данными, полученными в рабо Кочеткова и Домбровского [2].

Область 1450—1700 $см^{-1}$ двойных связей. Здесь можн ожидать появления полос, соответствующих колебаниям карбонильн группы C = O, имидной группы C = N и двойной связи C = C.

В спектре смеси α- и β-форм (т. е. жидкого) метил-β-аминов нилкетона (спектр *1*) наблюдаются полосы 1638, 1550 и 1495 $см$ (правда плохо разрешенные). В спектре α-формы (т. е. твердог метил-β-аминовинилкетона (спектр *2*) наблюдаются полосы 1630 1495 $см^{-1}$; на месте полосы 1550 $см^{-1}$ спектра жидкой фазы мы им ем в спектре α-формы резкое уменьшение относительной интенси ности поглощения, так что можно даже сказать об исчезновении эт полосы.

В спектрах гомологов наблюдаются те же закономерности (спект *4* и *5*, *6* и *7*); полоса 1550 $см^{-1}$, имеющаяся в спектрах жидких вещест исчезает в спектрах кристаллических веществ.

Рассмотрим также спектры метил-β-диэтиламиновинилкетона (спектр и *трет*-бутил-β-диэтиламиновинилкетона (спектры *9* и *10*), кот рые могут существовать только в виде енамино-кетонной формы и я ляются как бы модельными соединениями.

Трет-бутил-β-диэтиламиновинилкетон имеет полосы 1645 и 1560 $см$ спектр этого же вещества, перегнанного непосредственно на окно, о лажденное до —120°, имеет те же полосы 1645 $см^{-1}$ и 1560 $см^{-1}$.

В спектре жидкой фазы метил-β-диэтиламиновинилкетона так наблюдаются лишь полосы с частотами 1638 и 1575 $см^{-1}$.

Полосы с частотой около 1630—1645 $см^{-1}$ имеются у всех выше рассмот-
ных соединений. Эти полосы не исчезают и в спектрах α-форм алкил-
миновинилкетонов, поэтому их с полным основанием можно идентифи-
ровать как полосы поглощения C=C связей. Эта частота колебаний C=C
зи совпадает примерно с частотой колебаний C = C связи в спектре
тонуксусного эфира 1632 $см^{-1}$ [8].

Что касается полосы 1550 $см^{-1}$ в спектре смеси α- и β-форм метил-β-
иновинилкетона и гомологов, то ее, несомненно, можно интерпретиро-
ь как полосу колебаний C=O-группы. Для этого есть следующие ос-
вания: во-первых, эта полоса отсутствует в спектре α-формы, а, во-вто-
х, в спектрах модельных соединений (которые существуют исключи-
ьно в виде кетоформы) также имеются аналогичные полосы (см. выше).
что частоты последних несколько выше 1550 $см^{-1}$, объясняется, по-
имому, тем обстоятельством, что карбонильные группы таких соеди-
ий не могут участвовать в образовании водородной связи. Сильное
ещение полос карбонильной группы по сравнению с обычным для них
чением частоты 1710 $см^{-1}$ объясняется, как полагают Кромвелл и со-
дники [13], влиянием на карбонильную группу сопряженной двойной
зи C=C, действием на нее азота аминогруппы и участием ее в обра-
вании водородной связи.

В спектрах алкил-β-аминовинилкетонов нет полос с частотой около
0 $см^{-1}$, которые соответствовали бы колебаниям несопряженной кар-
нильной группы, и на основании этих данных можно исключить форму
(см. выше), что согласуется с данными, приведенными в работе Н. К. Ко-
кова и Я. Домбровского [2]. Полосу 1495 $см^{-1}$ в спектре смеси α- и
орм (т. е. жидкого вещества) и соответствующую ей полосу 1495 $см^{-1}$
спектре α-формы (т. е. твердого метил-β-аминовинилкетона) можно от-
сти к колебаниям C=N-связи, что согласуется с литературными дан-
ми [4] и подтверждается тем фактом, что при этой частоте нет полос
спектрах модельных соединений.

Все приведенные данные говорят в пользу того, что α-форма соответ-
ует имидо-енольной форме и что продукт превращения α-формы и
сь α- и β-форм является смесью имидо-енольной и енамино-кетонной
рм.

О б л а с т ь 700—1450 $см^{-1}$. В спектре смеси α- и β-форм метил-β-
иновинилкетона имеются полосы 1250 и 1002 $см^{-1}$, которые
пектре α-формы не наблюдаются и характерны, очевидно, для енамино-
онной формы. Эти полосы, как и полоса 1550 $см^{-1}$, увеличиваются
интенсивности в спектре водного раствора метил-β-аминовинилкетона
ектр *3*). В водном растворе полосы несколько смещаются. Действи-
ьно, енамино-кетонная форма (β-форма), по-видимому, более полярна*,
м имидо-енольная (α-форма), а поэтому, по правилу Вант-Гоффа—Дим-
та, концентрация первой должна расти, а второй падать, при раство-
ии вещества в полярном растворителе. Относительно спектров других
кил-β-аминовинилкетонов трудно что-либо сказать при рассмотрении
ласти средних частот; достаточно явного изменения спектров при пере-
де от жидкого состояния к твердому в области 1000—1250 *см* у них не
блюдается. Вообще интерпретировать полосы этой области, как известно,
ень трудно, поскольку она очень чувствительна к наличию различных
дикалов и заместителей в молекуле, т. е. к строению молекулы в целом.

О б л а с т ь 400—700 $см^{-1}$. Здесь в спектре смеси α- и β-форм гомоло-
в алкил-β-аминовинилкетонов имеются широкие полосы с центром по-
ощения ~ 650 $см^{-1}$. Эти полосы становятся относительно значительно
тенсивнее в спектрах α-форм и, возможно, что они соответствуют
формационным колебаниям гидроксильной группы имидо-енольной

---

* Это можно предполагать, в частности, на том основании, что енамино-кетонная
рма менее летуча.

формы. Это, вообще говоря, соответствует данным по исследованию ко: баний гидроксильных групп спиртов [14, 15]. Можно, по-видимом считать, что и данные этой области согласуются с заключениям сделанными на основании данных рассмотренных выше главных спектра: ных областей 2800—3600 и 1450—1700 *см*$^{-1}$.

Выводы

На основании данных по инфракрасным спектрам поглощения (в (ласти 400—3500 *см*$^{-1}$) метил-β-аминовинилкетона, его гомологов и 1 которых модельных соединений в различных физических состояни доказывается, что алкил-β-аминовинилкетоны существуют в виде тау мерных форм: енамино-кетонной (*А*) и имидо-енольной (*Б*).

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
24.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и Я. В. Домбровский, И АН СССР, ОХН, 179, 1955.
2. Н. К. Кочетков, и Я. В. Домбровский, Журн. общ. химии в печа
3. K. V. Auwers, W. Susemihl, Ber. 63, 1072, 1930.
4. Keihei Veno, A. E. Martell, Journ. Phys. Chem., 59, 998, 1955.
5. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 991, 1953.
6. Ю. А. Пентин, Диссертация, Москва, 1955.
7. Ю. А. Пентин и В. М. Татевский, ДАН, 108, 290, 1956.
8. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 24, 925, 1950.
9. Д. Н. Шигорин, Журн. общ. химии, 24, 932, 1950.
10. H. P. Schad, Helv. Chim. Acta, 38, 1117, 1955.
11. В. М. Чулановский, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 624, 1953.
12. L. P. Kuhn, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 2492, 1952.
13. N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Fran W. I. Wallace, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3337, 1949.
14. A. V. Stuart, I. B. B. Sutherland, Journ. Chem. Phys., 20, 1977, 19
15. H. W. Thompson, P. Torkigton, Trans. Farad. Soc., 43, 432, 1946.

AN INFRA-RED ABSORPTION STUDY OF THE TAUTOMERISM OF ALKYL-β-AMINOVINYL KETONES

Urzula Dombrovskaya, Yu. A. Pentin, V. M. Tatevskiĭ, Yanusk Dombrovskiĭ **and** ***N. K. Kochetkov*** *(Moscow)*

Summary

Based on measurements of the infra-red absorption spectra (in the region 40(3500 *cm*$^{-1}$) of methyl-β-aminovinyl ketone, of its homologs and of a number of mo compounds in various physical states it has been shown that alkyl-β-aminovinyl keto exist in two tautomeric forms: imidoenol ($RCH_2 : C(OH) = CH(CH){=}NH$) a enaminoketone ($RCH_2$ CO CH $CH{-}NH_2$).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

т XXXII 1958 № 1

[И]ССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ПРИ ДВИЖЕНИИ РАСТВОРОВ ЧЕРЕЗ НЕСОРБИРУЮЩУЮ ШИХТУ

И. Е. Ампилогов, А. Н. Харин и Н. С. Курочкина

В разных теориях динамической сорбции различно учитывается про[до]льный перенос, представляющий собой молекулярную диффузию и кон[ве]ктивное перемешивание вдоль шихты, и явления, связанные с неодно[ро]дностью набивки шихты [1, 2]. Поэтому исследование продольного [пе]реноса важно в теоретическом отношении для выяснения его роли в ди[на]мике сорбции. Работ же, посвященных изучению продольного переноса [ра]створенных веществ, очень мало. Частично [э]тот вопрос был решен в работе [3], в которой [ис]пользовались некоторые методы изучения ди[на]мики адсорбции растворенных веществ, ранее [ра]зработанные нашим коллективом [4, 5].

Целью настоящей работы является изуче[ни]е продольного переноса на несорбирующей [(ст]еклянной) шихте с различными диаметрами [зе]рен, при различных скоростях подачи вод[ны]х растворов некоторых веществ.

Опыты проводились в стеклянной трубке длиной [..]7 *см* и площадью поперечного сечения 0,95 *см*². Стек[ля]нная шихта в нижней части динамической трубки [(]рис. 1) клалась на медную (или слюдяную) сетку *2*, [ко]торая находилась между концами трубок *1* и *3*, [вс]тавленных в отверстие, высверленное в резиновой [пр]обке *4*. На уровне сетки *2* в пробку *4* вставлялся [сл]ивной кран *5*. Нижний конец трубки *3* закрывался [пр]обкой *6*, через которую входила подающая раствор [из] колбы *7* стеклянная трубка *8* с краном *9* и капил[ля]ром *10*.

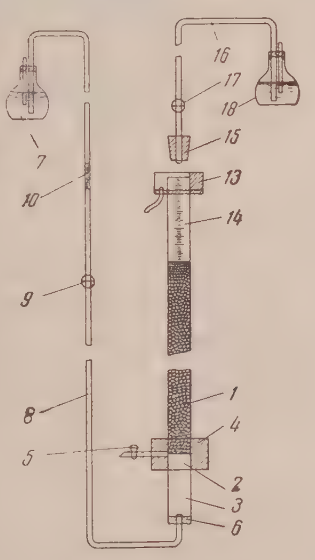


Рис. 1. Прибор для изучения продольного переноса

Раствор через верхний конец динамической трубки [с]текал в чашку, откуда через трубку попадал [в] медный цилиндр. Стеклянная палочка *13* вставлялась [м]ежду стенками трубки и чашечки так, чтобы по ней [ж]идкость стекала в чашечку. При этом уровень жидко[ст]и в трубке был всегда вровень с верхним краем этой [тр]убки. Верхний край зерненой шихты не доходил до [к]онца динамической трубки и закрывался сеткой, [в]ыше которой шло продолжение *14* динамической трубки, сделанное по типу бюретки [с] делениями. В колбе *7* с подаваемым раствором поддерживался постоянный рабочий [у]ровень.

Скорость подачи раствора определялась высотой поднятия рабочего уровня над [в]ерхним концом динамической трубки.

Перед проведением опыта устанавливалась нужная скорость подачи раствора, [п]осле чего динамическая трубка промывалась дестиллированной водой. Для этого верх[н]ий конец при помощи пробки *15* с трубкой *16* и краном *17* соединялся с колбой *18*, [з]аполненной дестиллированной водой. Кран *9* закрывался, а краны *5* и *17* открывались, [и] через динамическую трубку сверху вниз пропускалось 150—200 *мл* воды. Затем [к]ран *17* закрывался, а кран *9* открывался, и сливалось 5—10 *мл* раствора из колбы *7*. [П]оследующим двух-, трехкратным поочередным сливанием 3—5 *мл* воды и раствора [у]станавливалась резкая граница раствор — растворитель по обе стороны сетки *3*. [П]осле этого краны *5* и *9* закрывались, пробка *15* вынималась, динамическая трубка [с]верху полностью заливалась водой и была готова к употреблению. Внутренний объем [т]рубки в наших опытах был равен 168,1 *мл*.

Если доля свободного сечения была равна 0,454 (например, для трубки с шихтой [и]меющей зерна со средним диаметром 0,25 *см*), то между зернами находилось 76,3 *м*

жидкости. Так как размытие движущейся границы раствор — растворитель симметри но, то концентрация $c = 0{,}5\,c_0$, будет в конце слоя шихты, когда вытечет 76,3 *мл* жи кости. В прежних методиках изучения динамики адсорбции растворенных вещес для построения выходной кривой, начиная с «проскока», вытекающая жидкость соб ралась отдельными порциями и титровалась. Для сорбирующей шихты этот метод се оправдывал, так как от проскока до конца опыта проходило от нескольких часов до н скольких дней и недель [3—5]. Для несорбирующей шихты это время исчисляет десятками минут [3]. Следовательно, при отборе проб (по 1 *мл*) необходимо было точ отмечать время отбора. Все это трудно делать при больших скоростях подачи раствор Во избежание этих затруднений мы продолжили динамическую трубку трубкой 1 вмещающей 10 *мл*. Так как в нашем приборе концентрационная волна укладывала в 16—20 *мл*, то после вытекания 76,3 *мл* жидкости концентрация $c = 0{,}5\,c_0$ наход лась в конце слоя шихты, а одна половина концентрационной волны находила в 10 *мл*, лежащих выше слоя шихты.

Осторожно отбирая при помощи пипетки по 1 *мл* и зная скорость подачи раствор мы легко строили выходную кривую в координатах $c/c_0 - t$. Время опыта давало т называемое нулевое время t_0 (время выхода концентрации $c = 0{,}5\,c_0$ за слоем длин L *см*), которое можно найти из равенства $t_0 \approx L/\alpha'$.

В рассматриваемом случае неподвижная система координат связана началом слоя шихты, подвижная система координат перемещается вмес с границей раствор — растворитель, и решение диффузионного уравнен

$$\frac{\partial c}{\partial t'} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x'^2}, \quad (1)$$

с граничными условиями при $t' = 0$, $c = c_0$ для $x' < 0$ и $c = 0$ для $x' >$ имеет вид:

$$c = \frac{c_0}{2}\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left\{\left(\frac{x'}{2\sqrt{D^* t}}\right) - \frac{1}{3\cdot 1!}\left(\frac{x'}{2\sqrt{D^* t}}\right)^3 + \frac{1}{5\cdot 2!}\left(\frac{x'}{2\sqrt{D^* t}}\right)^5 - \frac{1}{7\cdot 3!}\left(\frac{x'}{2\sqrt{D^* t}}\right)^7\right\}\right]. \quad (2)$$

Здесь $t' = t$ — время от начала опыта, $x' = x - \frac{\alpha}{\varkappa} t$ — расстояние от по вижной границы до данного места слоя шихты x в данный момент времен Если $x' \ll 1$, то ряд быстро сходится, и для определения D^* можн воспользоваться только первым членом ряда. Поэтому

$$D^* = \left[\frac{1}{1 - 2(c/c_0)}\,\frac{x - \alpha' t}{\sqrt{\pi t}}\right]^2. \quad (3)$$

Подставляя в (3) $x = L = \alpha' t$ и $t = t_0 \pm t_1$ (где t_1 равно малому значени времени, отсчитанному от момента выхода концентрации $c = 0{,}5c_0$ за слос длиной L *см*) и пренебрегая в знаменателе t_1 ($|t_1| \ll t_0$), получаем при ближенное уравнение

$$D^* = \left[\frac{1}{1 - 2(c/c_0)}\,\frac{\mp \alpha' t_1}{\sqrt{\pi t_0}}\right]^2. \quad (4)$$

Формулы (3) и (4) дают близкие результаты. Возьмем, например, выход ную кривую, снятую при скорости $\alpha = 1{,}93$ *см/мин* $= 0{,}03217$ *см/се*

Так как доля свободного сечения в шихте со средним диаметро зерен 0,075 *см*, $\varkappa = 0{,}416$, то скорость, рассчитанная на свободное сечен $\alpha' = \alpha/\varkappa = 0{,}07733$ *см/сек*, $t_0 = 2289$ сек. $x = L = 177$ *см*.

Для этого случая данные относительной концентрации, времени результаты вычисления коэффициентов продольного переноса сведен в табл. 1.

Из таблицы видно, что обе формулы дают близко сходящиеся резул таты, однако производить расчеты по формуле (4) значительно проще, результаты отдельных вычислений дают меньшие отклонения от среднег чем результаты, полученные при помощи формулы (3).

* См. [6], стр. 18—20.

Таблица 1

c/c_0	t_1, сек.	$D^* \cdot 10^3$ $см^2/сек$, найденный по формуле (3)	$D^* \cdot 10^3$ $см^2/сек$, найденный по формуле (4)
0,5140	+3,27	12,07	11,32
0,5485	+11,45	11,75	11,56
0,5780	+17,99	11,10	11,05
	Среднее	11,64	11,31

Беря другие значения как положительного, так и отрицательного вре-
ени, находим ряд значений D^*, из которых вычисляем среднее значение
$_{ср}^*$.

Подставляя $D_{ср}^*$ в формулу (2), находим c/c_0 для разных времен,
огда значение $(x'/2\sqrt{D^*t})$ близко к единице (при больших временах),
рались четыре члена ряда, а для малых времен было достаточно и двух
ервых членов. Однако не всегда найденная таким образом теоретическая

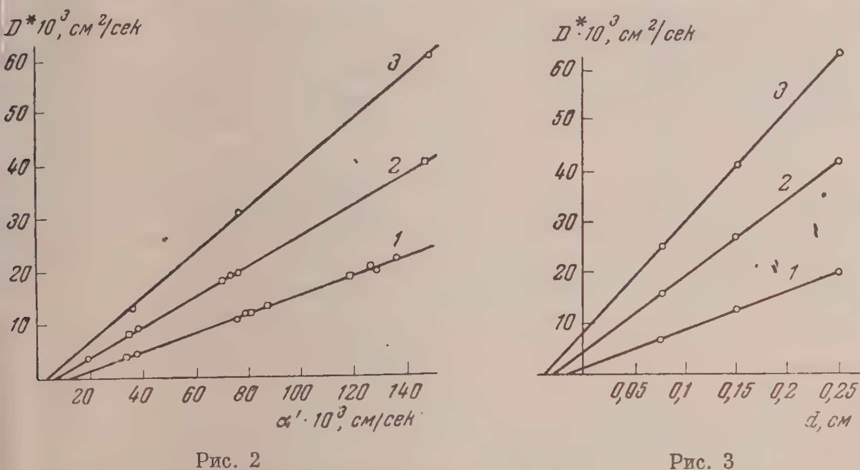


Рис. 2

Рис. 3

ис. 2. Зависимость коэффициентов продольного переноса D^* от скорости потока при
зличных зернениях шихты: 1 — для $d = 0,075$ *см*; 2 — для $d = 0,15$ *см*; 3 — для
$d = 0,25$ *см*; кружки — уксусная кислота; квадраты — масляная кислота

ис. 3. Зависимость коэффициентов продольного переноса D^* от диаметра зерен
ихты при различных скоростях потока: 1 — для $\alpha' = 0,05$ *см/сек*; 2 —
$\alpha' = 0,10$ *см/сек*; 3 — для $\alpha' = 0,15$ *см/сек*

ривая, вычисленная при помощи $D_{ср}^*$, хорошо совпадает с опытной вы-
одной кривой. Если $D_{ср}^*$ давало теоретическую кривую, плохо совпа-
ающую с опытной, то бралось другое значение $D_{ср}^*$, и снова вычислялась
еоретическая выходная кривая. То значение $D_{ср}^*$, которое давало теоре-
ическую кривую, лучше всего совпадающую с опытной выходной кривой,
читалось истинным коэффициентом продольного переноса $D_и^*$. Так,
апример, для приведенного случая $D_и^* = 11,10 \cdot 10^{-3}$ $см^2/сек$ лучше
сего удовлетворяло опытной выходной кривой, а не те значения $D_{ср}^*$,
оторые указаны в табл. 1. Совпадение опытной и теоретической кривой
ля этого случая при употреблении в расчетах $D_и^* = 11,10 \cdot 10^{-3}$ $см^2/сек$
оказано в табл. 2. Несовпадание некоторых значений $D_{ср}^*$ с $D_и^*$ проис-
одит потому, что очень трудно определить величину c/c_0 соответствую-

щую малому времени. Для более точного определения c/c_0 мы проводил прямую, параллельную среднему участку опытной выходной криво и из прямоугольного треугольника, по отношению катетов, находил c/c_0, соответствующие малому времен (1—3 сек.). Этим ошибки в определени c/c_0 были значительно уменьшены, чт дало возможность определять коэффи циенты продольного переноса с точность до 5—7%.

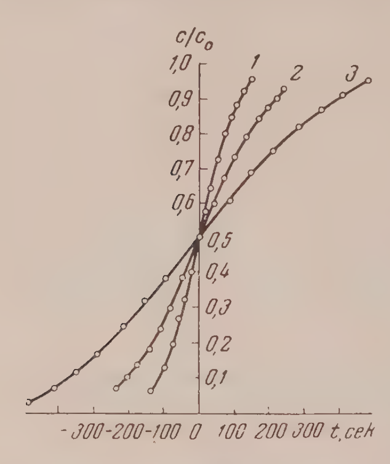


Рис. 4. Выходные кривые при различных скоростях потока при диаметре зерен шихты $d = 0,25$ *см* и $\varkappa = 0,453$: *1* — для $\alpha' = 0,148$ *см/сек*; *2* — для $\alpha' = 0,074$ *см/сек*; *3* — для $\alpha' = 0,037$ *см/сек*

В результате исследования были най дены значения коэффициентов продольног переноса для водных растворов уксусно и масляной кислот. По этим данным н рис. 2 изображена зависимость D^* от с для различных диаметров зерен стеклян ной шихты. На рис. 3 дана зависимост коэффициентов D^* от диаметра зерен шихт для разных скоростей. На рис. 4 приве дены выходные кривые c/c_0 в функци времени для разных скоростей α и одног диаметра зерен $d = 0,25$ *см*.

Из рассмотрения рис. 2 и 3 следует что при отсутствии шихты существует ра мытие фронта раствор — растворитель, следовательно, и продольный перенос обусловленный ламинарностью течени жидкости в динамической трубе.

Для одной и той же скорости подачи раствора с уменьшением диаметр зерен шихты уменьшается продольный перенос; для каждого диаметр зерен шихты существует определенная скорость подачи раствора, при кото рой не наблюдается заметного продольного переноса. Коэффициенты про дольного переноса уксусной и масляной кислот совпадают.

Таблица 2

t, сек.	+145,5	112,8	80,1	47,4	14,7	0	−14,7	−47,4	−80,1	−112,8	−145
Опытные c/c_0	0,945	0,892	0,810	0,695	0,565	0,500	0,435	0,300	0,190	0,110	0,0[illegible]
Вычисленные* c/c_0	0,938	0,889	0,807	0,697	0,565	0,500	0,435	0,303	0,193	0,111	0,0[illegible]

* Вычисление делалось по формуле (2) с коэффициентом $D^* = 11,1 \cdot 10^{-3}$ *см²/сек.*

Таблица 3

$\alpha' = \frac{\alpha}{\varkappa}$ *см/сек*	$D^* \cdot 10^3$ *см²/сек*					
	$d = 0,075$ *см*		$d = 0,15$ *см*		$d = 0,25$ *см*	
	По уравнению (5)	Опытные	По уравнению (5)	Опытные	По уравнению (5)	Опытные
0,05	6,75	6,75	12,45	12,65	20,05	20,10
0,10	15,95	15,60	26,90	27,00	41,50	41,30
0,15	25,15	24,50	41,35	41,60	62,95	62,70

Общая зависимость между D^*, $см^2/сек$, d, $см$, и α' $см/сек$ может быть ыражена формулой, которая не может быть справедливой при очень малых скоростях, так как не переходит в молекулярный коэффициент диффузии:

$$D^* = (0{,}079 + 1{,}4\,d)\,\alpha' + 0{,}006d - 0{,}0029. \qquad (5)$$

В табл. 3 показано, насколько совпадают найденные по уравнению (5) начения D^* с опытными.

Как видно из табл. 3, уравнение (5) вполне удовлетворительно описыва- связь коэффициента продольного переноса с линейной скоростью подачи астворов уксусной и масляной кислот на стеклянную шихту с ернами различных диаметров.

Выводы

1. Разработана методика исследования продольного переноса при вижении растворов через несорбирующую шихту.
2. Определены коэффициенты продольного переноса водных растворов ксусной и масляной кислот для разных скоростей подачи растворов и разных диаметров зерен стеклянной шихты.
3. Показано, что коэффициенты продольного переноса уксусной и асляной кислот совпадают.
4. Найдено уравнение, выражающее связь между коэффициентом родольного переноса D^*, диаметром зерен шихты d и линейной скоростью одачи раствора α'.

Краснодарский педагогический институт.
Таганрогский радиотехнический институт

Поступила 26.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радушкевич, ДАН, 57, 471, 1947.
2. О. М. Тодес и Я. М. Биксон, ДАН, 75, 727, 1950.
3. И. Е. Ампилогов, Диссертация, Институт физической химии АН СССР, Москва, 1952.
4. А. Н. Харин и П. Н. Протасов, Журн. физ. химии, 22, 1219, 1958.
5. А. Н. Харин и Л. М. Войтко, Журн. физ. химии, 22, 1191, 1949.
6. Р. Бэррэр, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, Москва, 1948.

A STUDY OF LONGITUDINAL TRANSPORT IN THE FLOW OF SOLUTIONS THROUGH A NON-SORBING CHARGE

I. E. Ampilogov, A. N. Kharin and *I. S. Kurochkina* (*Krasnodar*)

Summary

A technique has been developed for investigating the longitudinal transport in the low of solutions through a non-sorbent charge. The longitudinal transport coefficients were determined for different rates of solution input and different sizes of glass granules onstituting the charge. The coefficients were found to coincide.

An equation was obtained correlating the longitudinal transport coefficient D^+, he diameter d of the charge granules and the linear rate of solution input α'.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 1

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

А. И. Шатенштейн, Г. В. Перегудов, Е. А. Израилевич и В. Р. Калиначенко

Проведение реакций изотопного обмена водорода является простым и наиболее универсальным способом получения дейтерированных соединений. Применение при водородном обмене сильных оснований и кислот позволяет дейтерировать углеводороды [1]. Так, водородным обменом между обычным дифенилом и раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке был приготовлен декадейтеродифенил и измерены его колебательные спектры с целью установления динамических параметров молекулы дифенила [2,3].

В данной работе изотопным обменом водорода с $ND_3 + KND_2$ или с жидким DBr получены некоторые известные, а также еще не описанные в литературе препараты дейтерированных ароматических углеводородов, и измерены их спектры комбинационного рассеяния.

Сопоставление спектров комбинационного рассеяния препаратов гексадейтеробензола и октадейтеронафталина*, приготовленных в данной работе этими двумя способами, с опубликованными в литературе спектрами тех же веществ, полученными иным путем [11, 12, 14, 15], доказывает идентичность всех препаратов и одновременно дает полное основание для апробирования новых методов получения дейтерированных углеводородов.

Эти методы имеют преимущества по сравнению с примененными другими авторами. Например, даже после усовершенствования метода получения октадейтеронафталина пиролитической конденсацией дейтероацетилена [13, 14], выход продукта был ниже 20%.

Для того чтобы получить $C_{10}D_8$ изотопным обменом с $D_2O + Ca(OD)_2$ [16], смесь надо нагревать при 400° С в течение суток, повторяя операцию до семи раз, каждый раз выделяя из смеси нафталин. При получении $C_{10}D_8$ изотопным обменом с D_2SO_4 [15, 16] реакцию проводили в течение 200 час., заменяя кислоту новой порцией через каждые 24 часа. При этом происходит частичное сульфирование нафталина.

При концентрации раствора амида калия, равной 0,2 N, равновесие обменной реакции между нафталином и дейтероаммиаком достигается уже через 10 мин. при 25° без побочных процессов [18]. Аммиак очень легко отгоняется от вещества. Положительной стороной нового способа получения дейтеросоединений являются не только быстрота реакции и легкость полного удаления растворителя, но особенно большое значение имеет возможность полного дейтерирования многочисленных ароматических, жирноароматических, этиленовых углеводородов и многих других органических соединений [1]. Так, например, сравнительно сложным синтезом, описанным в литературе [19], удается приготовить толуол, содержащий только три атома дейтерия в метильной группе, тогда как изотопным обменом с $ND_3 + KND_2$ получается полностью дейтерированный углеводород [20].

Преимуществом дейтерирования при помощи жидкого DBr по сравнению с жидким ND_3 является более высокий коэффициент распределения дейтерия между связями CH и HBr ($\alpha = 3,0$) по сравнению с $\alpha = 0,9$ для связей CH и NH (см. (18, 21]). Поэтому при одинаковой концентрации дейтерия в обоих растворителях при том же числе обменов удается достигнуть более высокой концентрации дейтерия в веществе. Существенно также то, что из одинакового количества тяжелой воды получается в 25 раз больше DBr, чем ND_3. Кроме того, при получении DBr легче избежать примеси протия, чем при синтезе ND_3. Однако надо иметь в виду, что только часть из полностью дейтерированных углеводородов (например, C_6D_6, $C_{10}D_8$**) может быть приготовлена при помощи обоих растворителей.

---

* Получение этих веществ описано в работах [4—17].

** При получении C_6D_6 обменную реакцию катализируют $AlBr_3$.

Замещение всех атомов водорода в веществах, содержащих, наряду с ароматичеими и алифатические C—H-связи (например, толуол), достигается лишь при помощи $)_3 +$ KND_2. Зато жидкий DBr может найти более широкое применение при частичм замещении на дейтерий определенных атомов водорода в молекулах ароматичеих углеводородов.

Используя различие в скоростях обмена неравноценных атомов водорода, легко ачительно увеличить число частично дейтерированных веществ. Они могут быть кже получены обратным обменом между дейтерированными соединениями и жидм HBr или HF, т. е. вымыванием части атомов дейтерия. Например, таким путем, принципе, можно приготовить 15 этилбензолов, дейтерированных в различных пожениях (см. [1]). В данной работе приведены примеры нескольких частично дейтерованных веществ. В молекуле $C_{10}H_8$ α-атомы водорода обмениваются со скоростью, 40—50 раз большей, чем β-атомы [22]. Это обстоятельство использовано нами для лучения 1, 4, 5, 8-$C_{10}D_4H_4$. Исходя из $C_{10}D_8$, обратным обменом с жидким HBr получен 2, 3, 6, 7-$C_{10}D_4H_4$. С жидким DBr в молекуле дифенила за сотни часов обменияется не более шести атомов водорода, а именно: орто-пара-атомы [23]. Это позволило иготовить 2,4,6,2′,4′,6′-$C_{12}D_6H_4$. Из $C_{12}D_{10}$ обменом с жидким HBr получен 3,5,3′,5′-$_{2}D_4H_6$.

Перспективность новых способов приготовления дейтерированных единений выявляется особенно отчетливо, если обратиться к работе иппинкота и Рейли [15], которые отмечают, что все попытки синтезироть 1,4,5,8-тетрадейтеронафталин известными методами остались зрезультатными.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Чистые препараты бензола и толуола предоставлены Л. Либерманом, которым измерены их константы: C_6H_6 т. кип. 80,1° (760 *мм*); 1,5012; d_4^{20} 0,87906; d_{25}^{25} 0,8761 *; $C_6H_5CH_3$; n_D^{20} 1,4969; d_4^{20} 0,86685; d_{52}^{25} 0,8648 *; $C_{10}H_8$ $C_{12}H_{10}$ — чистые препараты несколько раз возогнаны в вакууме; $C_{10}H_8$ т. пл. ,3—80,4° С; $C_{12}H_{10}$ т. пл. 69—70° С.

Опыты по дейтерированию. Жидкий ND_3 получали йствием D_2O (99,6 ат. % D) на Mg_3N_2 [2], а жидкий DBr синтезировали з элементов [24]. В цитированных статьях описана техника эксперимента.

В настоящее время получение дейтероаммиака упрощено: Mg_3N_2 и мпулу с тяжелой водой помещают в стальной баллончик, в который далее винчивают вентиль. Разбивая ампулу, осуществляют реакцию между g_3N_2 и D_2O.

При водородном обмене вещества находились в растворе. Как правило, онцентрация амида калия была невелика (0,02 *N*), так как ее повышение силивает фон при съемке спектра вещества. Реакция обмена проводиась повторно с новыми порциями растворителя при комнатной темперауре в течение времени, которое, судя по кинетическим измерениям, обеечивает достижение равновесия обменной реакции. В опытах с $C_{10}H_8$ на оль вещества приходилось 50—150 молей ND_3, а в опытах с бензолом и олуолом на моль вещества брали только 20—40 молей растворителя, так ак эти углеводороды (особенно бензол) легко увлекаются аммиаком ри его отгонке после опыта. В этой работе не была полностью исключена озможность попадания протия в аммиак вледствие поглощения нитриом магния влаги из воздуха. При получении препаратов изотопным обмеом с жидким DBr 1 *г* вещества растворяли в 15—22 *г* жидкого DBr. После спарения растворителя жидкие вещества перегоняли (над $CuSO_4$, чтобы далить следы ND_3, или над Na, чтобы связать DBr). Твердые вещества озгоняли 2—3 раза.

Для того чтобы судить о чистоте препаратов и проверить, не образуются и в процессе дейтерирования трудно удаляемые загрязнения, в контрольых опытах обычные вещества обрабатывались совершенно так же, как ри дейтерировании растворителем и катализатором, лишенным дейтерия. змеренные спектры соответствовали литературным данным.

* Значения плотности, отмеченные звездочкой, определены Ю. И. Антончик мирометодом с количествами вещества 0,2—0,5 *мл*. Ею же измерена плотность дейтерованных препаратов.

Методика исследования спектров. Спектры комбинационно рассеяния измерялись на двухпризменном спектрографе «Huet» В. П. с относительн отверстием 1 : 4,7, дисперсией 100 *см*$^{-1}$ в области 4358 Å. Сосуды для измерений и точник освещения описаны в предыдущей статье [2]. В таблицах приняты следуюп обозначения: цифры в скобках соответствуют визуальной оценке интенсивности лин по десятибалльной шкале: ш — широкая, о. ш — очень широкая, д — диффузн дв — двойная. Частоты, приведенные в таблицах, являются средним из 4—5 неза симых измерений. Предполагается в связи с расчетами и интерпретацией спект в следующей работе уточнить значения отдельных частот.

Спектры веществ

Гексадейтеробензол приготовлен обменом с DBr + $AlBr_3$. Плотность по измерению Ю. И. Антончик d_{25}^{25} 0,9438 ν, *см* 580 (1); 661(3ш); 843 (0ш); 867 (3ш); 943(10); 950(4); 960(0); 970(0); 990(1551(5); 1560(0); 2271(5); 2294(8).

Дейтеронафталины. В табл. 1 суммированы данные спектрам $C_{10}H_8$, α-$C_{10}D_4H_4$, β-$C_{10}D_4H_4$ и $C_{10}D_8$.

Молекулы всех веществ имеют одну и ту же симметрию класса V т. е. три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, три взаим перпендикулярные плоскости и центр симметрии. Наличие последн обусловливает альтернативный запрет. Из 48 возможных колебаний 24 активны в спектре комбинационного рассеяния, 20 в спектре инфракр ного поглощения, а четыре частоты запрещены в обоих спектрах. Мы блюдали в спектре $C_{10}H_8$ — 21 частоту, α-$C_{10}H_4D_4$ — 23 часто β-$C_{10}H_4D_4$— 26 и в спектре $C_{10}D_8$— 27 частот. Близость числа наблюд ных частот к теоретически ожидаемому позволяет заключить о высо симметрии молекул и подтверждает предполагаемое строение получен веществ.

Таблица

Спектры нафталинов

$C_{10}H_8$ ν, *см*$^{-1}$	α-$C_{10}D_4H_4$ ν, *см*$^{-1}$	β-$C_{10}D_4H_4$ ν, *см*$^{-1}$	$C_{10}D_8$ ν, *см*$^{-1}$	$C_{10}H_8$ ν, *см*	α-$C_{10}D_4H_4$ ν, *см*$^{-1}$	β-$C_{10}D_4H_4$ ν, *см*$^{-1}$	$C_{10}D_8$ ν, *см*$^{-}$
—	—	—	168 (4ш дв)	947 (0)?	950 (0)	—	957 (2)
—	255 (2)	—	—	—	—	1008 (0)	—
341 (0)	—	—	339 (2)	1025 (10)	—	1030 (4)	1047 (0)
357 (0)	—	353 (1)	—	1087 (1)	1086 (1)	1080 (1)	1080 (0)
—	—	—	370 (1)	1142 (2ш)	—	1124 (0)	—
387 (3)	—	386 (1)	—	1167 (1)	—	1164 (0)	1167 (1)
—	—	415 (0)	408 (0)	1238 (2)	—	1230 (1)	—
—	—	443 (0)	—	—	—	—	1290 (4)
510 (10)	501 (4)	503 (4)	495 (10)	—	—	—	—
—	—	—	540 (3)	—	1351 (3)	—	—
—	—	—	586 (0) ?	1377 (10)	1374 (4)	1380 (10)	1383 (10
—	—	630 (0)	—	—	1391 (10)	1398 (2)	—
—	673 (0) ?	—	675 (0)	—	1405 (4)	1413 (3)	—
—	704 (2)	—	693 (10)	1437 (0) ?	—	1430 (2)	1446 (0)
—	709 (4)	710 (0)	—	1459 (8)	—	—	—
—	716 (1)	—	—	—	—		1528 (2)
—	721 (2)	—	—	—	—	1553 (1)	1550 (10
—	—	732 (4)	—	—	1560 (8)	1565 (4)	—
—	—	738 (4)	—	1574 (6)			
761 (10)	—	—	760 (3)	—	—	2263 (3)	2263 }
771 (0)	—	—	—	—	—	2277 (4)	2275 }
778 (0)	—	—	—	—	2284 (2ш)	2294 (4)	2293 (3)
808 (0)	—	—	—	—	—	—	2302 (2)
—	—	—	833 (8)	—	—	—	2312 (0)
846 (1)	—	853 (2)	—	—	3045 (6)	3048 (0)	—
—	861 (8)	—	864 (10)	3057 (10)	3054 (2)	—	—
876 (0)	871 (1)	—	—	—	3064 (2ш)	—	—
—	906 (0)	—	927 (0)				

Таблица 2

Спектры дифенилов

$C_{12}H_{10}$ ν, см⁻¹	$C_{12}H_6D_4$ ν см⁻¹	$C_{12}H_6D_4$ ν, см⁻¹	$C_{12}D_{10}$ ν, см⁻¹	Частично дейтерированный препарат
168 (1/2)	—	—	122 (1 1/2)	130 (3д фон)
—	—	249 (1)	248 (2ш.)	245 }
267 (2ш)	254 (0)	—	—	256 } (2)
—	—	306 (1)	300 (1 1/2)	306 (3)
315 (1 1/2)	312 (0)	—	—	—
—	366 (0)	—	355 (2ш)	361 }
—	378 (2)	381 (2)	—	378 } (2)
407 (3ш)	—	—	—	391 (1ш)
—	485 (0)	496 (0)	—	451 (0)
—	540 (0)	—	540 (0) ?	—
—	599 (1)	604 (2)	589 (2 1/2)	593 (3дв)
612 (2 1/2)	—	—	—	—
—	642 (1/2)	646 (0)	654 (4)	658 (3)
—	—	675 (0)	—	—
—	700 (4)	704 (4)	692 (3)	702 (3дв)
—	—	—	713 (0) ?	725 (1)
740 (4)	—	735 (5)	—	744 (0)
780 (1ш)	—	780 (0)	780 (1 2)	779 (0)
838 (1 1/2)	—	833 (0)	835 }	838 }
—	844 (0)	—	840 } (1/2)	845 } (2)
—	854 } (6)	—	—	856 (2 1/2)
—	862 } (0)	—	—	—
897 (0)	873	—	870 (4)	869 (3)
—	—	—	—	902 (0ш)
—	938 (1)	928 (1)	—	—
—	—	956 }	—	—
965 (1/2)	—	962 } (10)	960 (10)	957 } (5ш)
—	—	974 (8)	—	973 } (7ш)
—	990 (3)	—	—	985 } (6)
1003 (8)	1002 (8)	—	—	1002 } (1/2)
1032 (4)	—	—	—	—
—	—	1057 (1)	—	1056 (1 1/2)
1092 (0)?	1088 (1)	1080 (4)	1070 (0)	1086 (1 1/2)
—	—	1094 (0)	—	1124 (2ш)
—	—	—	—	1142 }
1156 (2ш)	—	1158 (0)	—	1154 } (2ш)
1185 (1 1/2)	1196 (1)	—	1188 (8)	1188 (2)
—	1236 (0)	—	—	1222 (4ш)
1326 (0)	1255 (0)	—	—	1254 (5ш)
—	1264 (8)	1260 (3)	—	1263 (5ш)
1280 (10ш)	—	1292 (0)	—	1276 (5ш)
—	—	—	—	1285 (1ш)
—	—	—	1345 (0)	1342 (2)
—	—	—	—	1379 (3ш)
—	—	—	1412 (6)	1414 (2)
—	—	—	—	1430 (2)
—	—	—	—	1443 (3)
1452 (0)	1452 (8)	1452 (8)	—	1455 (3)
—	—	1475 (1/2) ?	—	1476 (1/2)
1504 (4)	—	—	—	—
—	1567 (1)	—	1566 (8ш)	1567 (8ш)
—	—	1582 (10)	1574 (10)	1586 (10дв)
1592 (6)	1595 (6дв)	1590 (10)	—	—
1611 (8)	1608 (0)	—	—	—
—	2278 (0)	2275 } (3ш)	2272 (3)	2280 (30ш)
—	—	2283 }	2286 (2)	—
—	—	—	2297 (3)	—
3060 (2ш, дв)	3060 (2)	3060 (2ш)	—	3060 (2ш)

Следует отметить, что в каждом из спектров почти отсутствуют лини характерные для других изотопных форм, что говорит об индивидуальн сти веществ.

Дейтеродифенилы. В табл. 2 приводятся спектры $C_{12}H_1$ $C_{12}D_{10}$, а также гекса- и тетрадейтеродифенила, приготовленных, как ук зано на стр. 148. Все спектры содержат небольшое число линий, что говор о высокой симметрии молекул. В последнем столбце приведен спект частично дейтерированного препарата, полученного изотопным обмен с $ND_3 + KND_2$. По изотопному составу он близок к гексадейтеродифен лу, приготовленному обменом с жидким DBr, но является смесью мног дейтеропроизводных. Этот пример наглядно иллюстрирует правильнос положения о том, что неравноценность атомов водорода в молекулах ар матических углеводородов проявляется в гораздо большей степени п водородном обмене с жидким DBr, чем при обмене, катализируем KND_2 [23].

Дейтеротолуол. Препарат дейтеротолуола, в котором водор замещен на дейтерий в метильной группе и в ароматическом кольце, пр готовлен двукратным обменом водорода с $ND_3 + KND_2$. Его плотнос по измерению Ю. И. Антончик d_{25}^{25} 0,9318.

ν, *см*$^{-1}$: 197(1ш) 298(0) 349(1/2) 390(0) 436(0) 490(2) 541(1/2) 605(1 1/2 658(1) 680(0) 703(1/2) 720(4) 735(1/2) 839(3) 867(2) 950(0) 961(10) 975(1 1/ 990(0) 1004(0)? 1034(1 1/2), 1085(0) 1280(0), 1390(0), 1545(1ш) 1554(1573(2ш) 1584(0) 2051(2ш) 2082(1/2) 2126(3) 2142(0) 2211(1ш) 2240(2260, 2271(2) 2286 2293(3) 2309(0)?

Проведенные М. А. Ковнером и Г. В. Перегудовым расчеты спект октадейтеротолуола (которые будут опубликованы отдельно) подтвердил что данный спектр принадлежит $C_6D_5CD_3$ с небольшой примесью неполн стью замещенных форм.

Приносим глубокую благодарность акад. Г. С. Ландсбергу и про П. А. Бажулину за интерес к работе и ценные советы; П. Н. Маночкин за помощь в работе; Ю. И. Антончик за измерение плотности препарат и А. Л. Либерману за предоставление препаратов.

Выводы

1. Описано применение водородного обмена с жидким ND_3, DBr дл приготовления полностью и частично дейтерированных ароматических угл водородов и обсуждаются особенности дейтерирования названными ра творителями.

2. Измерены спектры комбинационного рассеяния следующих вещест C_6D_6, $C_{10}D_8$, $C_{12}D_{10}$, $C_6D_5CD_3$, 1,4,5,8-$C_{10}D_4H_4$, 2,3,6,7-$C_{10}D_4H$ 2,4,6,2′,4′,6′-$C_{12}D_6H_4$ и 3,5,3′,5′-$C_{12}D_4H_6$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Академия наук СССР
Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Москва

Поступила
31.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, Доклад на Совещании применению изотопов в катализе, 1956.
2. Г. С. Ландсберг, А. И. Шатенштейн, Г. В. Перегудов, Е. А. И раилевич и Л. А. Новикова, Изв. АН СССР, часть физ. № 6, 669, 195 Оптика и спектроскопия, 1, 35, 1956.
3. М. А. Ковнер, Оптика и спектроскопия, 1,742, 1956.
4. C. K. Ingold, G. G. Raysin, C. L. Wilson, C. H. Bailay, B. To ley, Journ. Chem. Soc., 915, 1637, 1936.
5. J. A. Dixon, R. W. Schiessler, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 2197, 195
6. A. Klit, A. Langseth, Zs. phys. Chem., 176, 65, 1936.

7. P. J. Bowman W. S. Benedict H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 960, 1935.
8. H. Erlenmeyer, H. Lobeck, H. Gärtner, A. Epprecht, Helv. Chim. Acta, 18, 1464, 1935; 19, 336, 1936.
9. J. W. Murray, C. F. Squire, D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys., 2, 714, 1934.
0. G. R. Clemo, A. McQuillen, A. C. Robson, Journ. Chem., Soc., 429, 1939; 851, 1935.
1. Langseth, R. C. Lord, Kgl. Danske Videnskab. Selokab Mat. fys. Medd., 16, No 6, 85, 1938.
2. W. R. Angus, C. K. Ingold, A. H. Leckie, Journ. Chem. Soc., 930, 1936.
3. G. R. Clemo, A. McQuillen, Journ. Chem. Soc., 1325, 1935.
4. J. Gubeau, H. Luther, K. Feldman, G. Brandes, Ber., 86, 214, 1953.
5. E. R. Lippincott, E. J. O. Reilly, Journ. Chem. Phys, 23, 238, 1955.
6. W. P. Bearson, G. C. Pimental, O. Schnepp, Journ. Chem. Phys., 23, 230, 1955.
7. H. Luther, G. Brandes, H. Günzler, B. Hämpel, Z. Electrochem., 59, 1008, 1012, 1955.
8. А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, Журн. физ. химии, 28, 3, 1954.
9. R. Renaud, L. C. Leitch, Canad. Journ. Chem., 34, 98, 1956.
0. Н. М. Дыхно и А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, 28, 11, 1954.
1. Я. М. Варшавский, В. Р. Калиначенко, С. Э. Вайсберг и А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, 30, 1647, 1956.
2. А. И. Королев, А. И. Шатенштейн, Е. Н. Юрыгина, В. Р. Калиначенко и П. П. Алиханов, Журн. общ. химии, 26, 1666, 1956.
23. А. И. Шатенштейн, В. Р. Калиначенко и Я. М. Варшавский Журн. физ. химии, 30, 2093, 1956.
24. В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, 30, 1140, 1956.

THE SYNTHESIS OF SOME DEUTERATED AROMATIC HYDROCARBONS AND THEIR RAMAN SPECTRA

***A. I. Shatenshtein, G. V. Peregudov, E. A. Izrailevich* and *V. R. Kalinachenko* (*Moscow*)**

Summary

A description is given of the application of hydrogen exchange with liquid N_3D and DBr in the synthesis of completely and partially deuterated aromatic hydrocarbons and a discussion presented of the specificities of deuteration with these solvents.

The Raman spectra of the following substances have been obtained: C_6D_6, $C_{10}D_8$, $C_{12}D_{10}$, $C_6D_5Cl_3$, 1,4,5,8-$C_{10}D_4H_4$, 2,3,6,7-$C_{10}D_4H_4$, 2,4,6,2′,4′,6′-$C_{12}D_6H_4$ and 3,5,3′,5′-$C_{12}D_4H_6$.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР В РЕАКЦИОННОЙ КОЛОНКЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ

М. М. Шелечник

Знание температурного режима реакционной колонны чрезвычайн важно для правильного ведения технологических процессов. Между те число работ, посвященных анализу этой задачи, далеко не соответствуе ее практическому значению.

Ниже делается попытка приближенно решить вопрос для случая прс текания процесса в диффузионной области [1], т. е. когда диффузионно сопротивление гораздо больше химического. Рассматривается распределе ние температур в колонке, заполненной гранулированным твердым вс ществом, сквозь которое продувается смесь газов; при этом один из ком понентов смеси реагирует с наполнителем колонки.

Известно [2], что состояние в колонке определяется четырьмя уравнениями: дв из них — балансы элементарного слоя колонки, два других учитывают перенос веще ства и теплоты. В общем случае все четыре уравнения должны решаться совместн так как константа скорости переноса вещества зависит от температуры. Если процес протекает не в кинетической области, то константу скорости диффузии можно, по ана логии с коэффициентом теплоотдачи, считать не зависящей от температуры. При это уравнения, относящиеся к переносу вещества, решаются самостоятельно, и результа используется в тепловых уравнениях.

В порядке первого приближения производится следующая схемати зация процесса. Предполагается, что время защитного действия сло пропорционально его длине [3] и что газ взаимодействует с наполните́ле колонки с бесконечно большой скоростью, т. е. процесс поглощения окан чивается мгновенно. Тогда кинетическое уравнение может быть записан при помощи функции Дирака, а количества поглощенного вещества в газо носителе и в насадке равны

$$H_g = H_0 \int\limits_0^{\tau - x/w} \delta(s)\, ds, \tag{1}$$

$$H_s = H \int\limits_0^{\tau - x/w} \delta(s)\, ds. \tag{2}$$

Выражения (1) и (2) удовлетворяют уравнению материального баланс элементарного слоя колонны

$$G\frac{\partial H_g}{\partial x} + \gamma\frac{\partial H_s}{\partial \tau} = 0,$$

где H_0 — количество поглощаемого газа, приходящееся на единицу газа носителя, до поступления в колонку (*кг/кг*); H — количество поглоща мого газа в насыщенном наполнителе колонки (*кг/кг*); x — расстояние места входа газа в колонку (*м*); τ — время с момента начала процес (час); w — линейная скорость, с которой происходит отработка наполн теля колонки (*м/час*); ее величина равна $w = GH_0/\gamma H$; G — количество газа носителя, поступающее в единицу времени через единицу площади по

го сечения колонки (*кг/м²час*); γ — насыпной вес наполнителя колонки (*/м³*).

Сравнение действительного процесса с идеализированным представлено на рис. 1. Скорость действительного процесса вначале невелика; затем, увеличиваясь, достигает своего максимума, после чего снижается. Идеализированный процесс сводится к единовременному акту, осуществляющемуся в момент достижения реальным процессом наибольшей скорости. Следует отметить, что чем более удален рассматриваемый слой наполнителя от места входа газа в колонку, тем меньше скорость процесса насыщения (кривая *2* более отлога) и, следовательно, значительнее расхождение между реальным процессом и его изображением при помощи δ-функции.

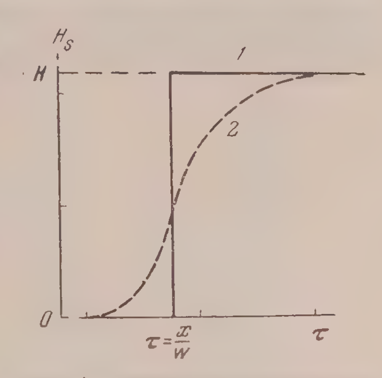


Рис. 1. Изменение количества газа, поглощенного фиксированным слоем насадки. *1*—изображение процесса при помощи δ-функции; *2* — изображение действительного процесса

Тепловой баланс элементарного слоя колонки, образованного двумя плоскими, перпендикулярными оси сечениями, расположенными на бесконечно малом расстоянии друг от друга, запишется так:

$$\gamma C_s \frac{\partial t_s}{\partial \tau} + GC_g \frac{\partial t_g}{\partial x} - r\gamma \frac{\partial H_s}{\partial \tau} = 0, \qquad (3)$$

и t_g — температура насадки и газа; C_s и C_g — теплоемкости насадки и газа (*ккал / кг* °С); r — тепло, выделяющееся при поглощении единицы массы газа насадкой (*ккал / кг*).

При выводе (3) не учитывается тепло, накапливающееся в газе, заключенном между гранулами. Игнорируются теплопроводность, лучеиспускание, тепловые градиенты в насадке и потери тепла системой [4].

Уравнение баланса следует решать совместно с уравнением теплоотдачи

$$-GC_g \frac{\partial t_g}{\partial x} = \alpha_0 (t_g - t_s), \qquad (4)$$

где α_0 — коэффициент теплоотдачи, отнесенный к поверхности одного кубометра насадки (*ккал / м³ час* °С).

Преобразования сводятся к замене τ и x безразмерными, приведенными величинами: $\theta = \alpha_0 \tau / \gamma C_s$ и $\chi = \alpha_0 x / GC_g$ подстановки вместо $\partial H_s / \partial \tau$ ее значения из (2) и исключения t_s:

$$\frac{\partial t_g}{\partial \chi} + \frac{\partial t_g}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 t_g}{\partial \chi \partial \theta} - \frac{rH}{C_s} \delta\left(\theta - \frac{C_g H}{C_s H_0} \chi\right) = 0. \qquad (5)$$

Решая (5) совместно с граничными и начальными условиями $t_g = 0$ при $\chi = 0$ и при $\theta = 0$, получим

$$t_g = \frac{\Delta}{\eta - 1} \left\{ e^{-\chi} \int_0^\theta [1 - 1/\eta\, e^{(1/\eta - 1)(\theta - s)}]\, e^{-s} I_0 (2\sqrt{\chi s})\, ds - [1 - e^{(1/\eta - 1)(\theta - \eta\chi)}] \right\}, \qquad (6)$$

при $\theta \geqslant \eta\chi$.

Выражение для температуры насадки определится путем подстановки в (4):

$$t_s = \frac{\Delta}{\eta - 1} \left\{ e^{-\chi} \int_0^\theta [1 - 1/\eta e^{(1/\eta - 1)(\theta - s)}]\, e^{-s} \sqrt{\frac{s}{\chi}}\, I_1 (2\sqrt{\chi s})\, ds - [1 - \eta e^{(1/\eta - 1)(\theta - \eta\chi)}] \right\} \qquad (7)$$

при $\theta \geqslant \eta\chi$.

Если $\eta\chi > \theta$, то последние два члена в прямых скобках исключают

В формулах (6), (7) $\Delta = rH / C_s$; $\eta = C_g H / C_s H_0$. Если ввести поня скорости распространения «тепловой волны» $u = GC_g / \gamma C_s$ — линейн скорость, с которой перемещался бы фронт нагретой насадки, если тепло от газа полностью передавалось насадке и она нагревалась температуры газа, то величина η будет отношением двух величин: ско сти тепловой волны и скорости распространения фронта реакций — $\eta = u / w$. В зависимости от соотношения скоростей возможны три ти распределения температур в колонке: наиболее часто встречающийся практике случай $u > w$ и два других $u < w$ и $u = w$.

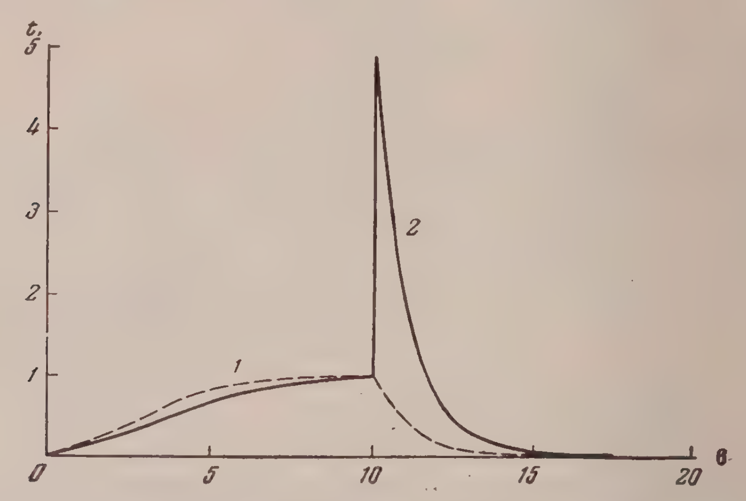


Рис. 2. Изменение температуры газа и насадки в фиксированном слое: *1* — температура газа; *2* — температура насадки, для сечения колонки, отстоящего на расстоянии $\chi = 2$ от места входа газа, при условии $u > w$

На рис. 2 изображено изменение температуры газа и насадки, ра считанные по уравнениям (6) и (7).

Отношение скоростей принято $\eta = 5$. Процесс можно разделить на д периода: первый период характеризуется тем, что реакция в данном сл еще не произошла и разогрев насадки происходит за счет теплоотда от газа, предварительно нагретого в тех слоях, где процесс поглощен уже закончился, т. е. в слоях, расположенных, считая по ходу га перед данным слоем. В течение этого периода температура газа вы температуры насадки. Во втором периоде в результате реакции происх дит мгновенный разогрев насадки, температура последней становит выше температуры газа и в дальнейшем происходит быстрое охлажден ее током холодного газа.

Наибольшие значения температур t_g и t_s достигаются в момент погл щения газа. Они равны: $t_g = \Delta / (\eta - 1)$, $t_s = \Delta / (1 - 1/\eta)$.

До начала реакции температура насадки повышается до температу газа $t_s^* = t_g$, а прирост температуры насадки в результате реакции равен

Изменение температуры насадки в различных сечениях колонки п $\eta = 5$ показано на рис. 3.

В реальных процессах должны отсутствовать пики и температурн скачки, а значения максимальных температур должны быть меньшим так как процесс поглощения протекает с конечной скоростью.

Изменение температуры при $\eta = 0{,}2$ для случая, когда тепловая ск рость меньше массовой ($u < w$), изображено на рис. 4.

Наибольшая температура газа достигается к моменту протекания реакции $t_g = \Delta/(1 - \eta)$. За счет теплоотдачи от газа насадка нагревается до температуры $t_s^* = \Delta/(1/\eta - 1)$ более низкой, чем температура газа, вследствие того, что тепловая скорость мала и тепло не успевает перейти от газа к насадке. По окончании реакции температура насадки поднимается до величины $t_s = \Delta/(1 - \eta)$ и становится равной температуре газа.

Температурный скачок, возникающий в результате реакции, как и в первом случае, равен Δ.

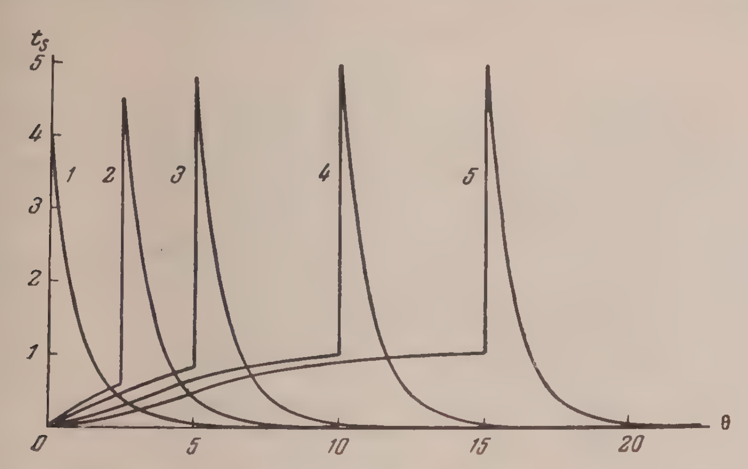


Рис. 3. Изменение температуры слоев насадки: *1* — $\chi = 0$; *2* — $\chi = 0{,}5$; *3* — $\chi = 1$; *4* — $\chi = 2$ и 5 — $\chi = 3$

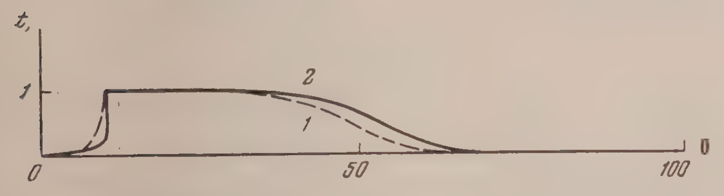


Рис. 4. Изменение температуры газа и насадки в фиксированном слое: *1* — температура газа: *2* — температура насадки для сечения колонки отстоящего на расстоянии $\chi = 50$ от места входа газа, при условии $u < w$

При равенстве тепловой и массовой скоростей $u = w$ величина $\Delta/(\eta - 1)$ стремится к бесконечности.

Тепловая волна, являющаяся результатом процесса теплоотдачи, распространяется по колонке совместно с тепловым импульсом, возникающим в зоне реакции. Происходит непрерывное суммирование ранее выделившегося тепла с вновь выделившимся. Тепло аккумулируется в зоне реакции. Теоретически должно происходить ничем неограниченное нарастание температуры в зоне реакции и наступить явление «теплового резонанса». Подобное явление, по-видимому, наблюдалось в работе [5] в ионообменной колонке.

Расчеты по формулам (6) и (7) требуют применения численных методов. При использовании интеграла вероятности в качестве приближения исчезает разность температур $t_g - t_s$ (до момента реакции) и затушевывается физический смысл явления.

Допущения, положенные в основу расчета, особенно сильно искажают ход температурных кривых насадки, поэтому полученные выражения для t_s не пригодны для количественного определения температуры.

Вообще найденное распределение температур лишь качественно отоб ражает действительное явление. Выведенные формулы показывают общи закономерности процесса, соотношения между температурами газа и на садки и могут служить лишь для приблизительной оценки значений тем ператур в колонке.

При выводе упомянутых уравнений не делалось никаких специальны предположений о реагирующих веществах. Улучшение решений може быть достигнуто путем применения уравнений конкретных процессо переноса вещества.

Выводы

1. В реакционной колонке при протекании процесса в диффузионно области возможны три типа распределения температур, характеризую щихся соотношением между скоростями распространения «фронта реак ции» и «тепловой волны».

2. Если скорость распространения «тепловой волны» больше скорост распространения фронта реакции, то к моменту ее протекания в слое тем пературы газа и насадки выравниваются, а в результате реакции насадк приобретает более высокую температуру.

3. В противоположном случае температура газа к моменту начала реак ции выше температуры насадки, и лишь после реакции они выравни ваются.

4. В случае равенства скоростей возможен неограниченный разогре содержимого колонки.

Институт автогенной обработки металлов
Москва

Поступила
1.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химическо кинетике, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 57.
2. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов, Журн физ. химии, 19, 253, 1945.
3. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенский, ЖРФ-ХО, част химическая, 1107, 1929.
4. А. Ф. Чудновский, Теплообмен в дисперсных средах, Гостехиздат, 195 стр. 378.
5. J. F. Short, P. G. Smith, G. H. Twigg, Journ. Appl. Chem., 3, 198, 195

TEMPERATURE DISTRIBUTION IN A REACTION COLUMN IN PROCESSES TAKIN PLACE IN THE REGION OF DIFFUSION KINETICS

M. M. Shelechnik (Moscow)

Summary

In a reaction column three types of temperature distributions are possible for pro cesses taking place in the region of diffusion kinetics, in conformity with the rati between the rates of the "reaction front" and "heat wave" propagations.

If the rate of propagation of the "heat wave" is greater than that of the "reaction front then at the time of reaction in the layer the temperatures of the gas and the filler equa ize and, owing to the reaction, the filler assumes a higher temperature.

In the reverse case the gas temperature at the time of reaction is higher than tha of the filler and they become equal only after the reaction.

If the rates are equal there are no limits to the heating up of the column content

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 1

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ТАЛЛИЯ И КАДМИЯ. II

А. Н. Фрумкин и Н. С. Поляновская

Аномальные электрокапиллярные кривые в астворах солей таллия. В предыдущей нашей статье были риведены результаты измерения электрокапиллярных кривых ртути в рас- ворах, содержащих соли таллия. Измерения эти были продолжены до отенциала $\varphi = -0{,}45$ по нормальному каломельному электроду, при котором делалось заметным прохождение тока через раствор в капилляре капиллярного электрометра. При проверочном измерении, выполненном о слегка подкисленным раствором $0{,}2N$ $TlNO_3 + 0{,}8N$ KNO_3 по методике, писанной в [1], оказалось, что измерения эти могут быть продолжены и о более отрицательных потенциалов. При этом получилась электрокапил- лярная кривая необычной формы (рис. 1, кривая *2*) с двумя максимумами. Можно показать, однако, что в данном случае в одном опыте в действи- тельности измеряются две относящиеся к различным системам электро- капиллярные кривые, разделенные на рисунке пунктирным переходом. Кривую, расположенную слева (кривая *2а*), как это было показано в пер- вой части работы, правильно рассматривать как электрокапиллярную кривую ртути в растворе солей таллия *.

Мы покажем в дальнейшем, что правая часть суммарной двугорбой кривой (кривая *2б*) выражает электрокапиллярную кривую амальгамы Tl постоянного состава в растворе $\sim 0{,}9$ N KNO_3.

Как было разобрано в первой части, при потенциалах, при которых производится измерение электрокапиллярной кривой Hg в растворе соли таллия, находящейся в равновесии с раствором ртути, должен содержать- ся таллий в некоторой концентрации, возрастающей по мере роста отри- цательного потенциала поляризованного мениска $-\varphi$, согласно экспо- ненциальному закону.

Потенциал 0,1% амальгамы таллия в растворе $0{,}2$ N $TlNO_3 + 0{,}8N$ $KNO_3 + 0{,}077$ N HNO_3, измеренный против нормального каломельного электрода, оказался равным $-0{,}489$. Отсюда следует, что при потенциале $-0{,}45$, при котором обрывались измерения в первой части работы, концен- трация таллия в Hg была равна $0{,}014$ M, т. е. составляла 0,07 от кон- центрации таллия в растворе.

Так как таллий, растворенный в находящейся в соприкосновении с электролитом ртути, диффундирует в глубь ртутной фазы, то для под- держания его концентрации постоянной необходимо, чтобы через систему

---

* В первой части отмечено, что восходящая ветвь электрокапиллярной кривой растворов, содержащих таллий, и при значительных положительных зарядах понижена по сравнению с восходящей ветвью раствора фона. Это объяснялось участием в адсорб- ционном процессе содержащих таллий комплексных анионов. Этот же эффект наблю- дается и на кривых рис. 1, однако он несколько менее выражен. Различие это зависит от того, что в первой части сравнивались кривые N KNO_3 и N $KNO_3 + 0{,}2$ N $TlNO_3$, вслед- ствие чего на адсорбционный эффект солей таллия в области положительных потенциа- лов накладывалось понижение, вызванное увеличением суммарной концентрации, в то время как в настоящей работе сопоставлялось поведение растворов N KNO_3 и $0{,}8N$ $KNO_3 + 0{,}2$ N $TlNO_3$, т. е. соблюдалось условие постоянства общей концентрации.

шел некоторый ток, и, следовательно, чтобы существовал перепад концентраций ионов Tl^{+} в растворе. Для того чтобы оценить величину этого перепада, необходимо рассмотреть условия диффузии в капиллярном электрометре. В последнем относительно широкий капилляр диаметром $\sim$ 0,35 *мм* через коническое сужение переходил в почти цилиндрическую часть с диаметром, равным 0,036 *мм*, в которой на расстоянии 0,4 *мм* от конца капилляра находился мениск во время измерений. Длина узкой части капилляра $\sim$5 *мм*. Концентрацию таллия в широкой части капилляра можно принять равной нулю. Обозначим исходную концентрацию ионов Tl^{+} в растворе через $c^{0}_{Tl^{+}}$, концентрацию у границы со ртутью через $c^{s}_{Tl^{+}}$ и концентрацию таллия в амальгаме на границе с раствором через c^{s}_{Tl}. Тогда условие равновесия, предполагая применимость законов идеальных растворов к раствору и амальгаме, гласит

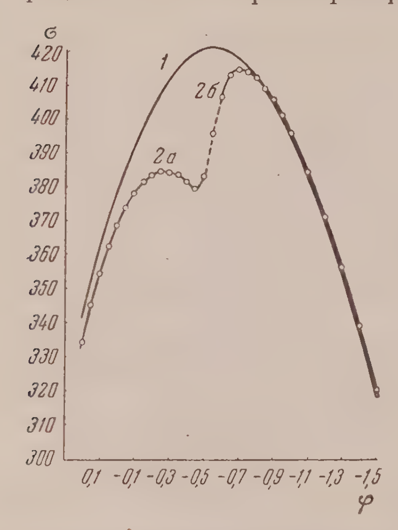


Рис. 1. Зависимость пограничного натяжения от потенциала (по н. к. э.): *1* — ртуть — 1*N* KNO_3 и *2* — ртуть—0,2 *N* KNO_3 +0,8 *N* KNO_3 $t = 19°C$

$$c^{s}_{Tl} = c^{s}_{Tl^{+}} e^{(\varphi_0 - \varphi)F/RT}, \quad (1)$$

где φ_0 — потенциал амальгамы в исследуемом растворе при $c^{s}_{Tl} = c^{s}_{Tl^{+}}$; из вышеприведенных данных следует, что $\varphi_0 = -0,517$. Далее, в стационарных условиях

$$D_{Tl^{+}} \frac{c^{0}_{Tl^{+}} - c^{s}_{Tl^{+}}}{l_1} = D_{Tl} \frac{c^{s}_{Tl}}{l_2}, \quad (2)$$

где $D_{Tl^{+}}$ и D_{Tl} — коэффициенты диффузии ионов Tl^{+} в растворе и атомов таллия в амальгаме, l_1 — длина узкой части капилляра, заполненной раствором, и l_2 — некоторая эффективная длина его части, заполненной ртутью. Мы предполагали первоначально, что величину l_2 следует приближенно приравнять длине узкой части капилляра от мениска до перехода к более широкой части. Однако при длине диффузионного пути порядка 5 *мм* стационарный режим диффузии после наложения определенной поляризации мог бы установиться только через промежуток времени порядка $(l_2)^2/D_{Tl}$, т. е. через несколько часов. В течение этого времени концентрация c^{s}_{Tl} возрастала бы, и пограничное напряжение должно было изменяться. В действительности медленных изменений пограничного натяжения σ, которые затруднили бы измерения, не наблюдалось, откуда можно сделать вывод, что эффективная величина l_2, по крайней мере, на порядок меньше геометрической и одного порядка с l_1. Как будет показано ниже, вывод этот может быть подтвержден независимым путем. Сокращение диффузионного пути в заполненной ртутью части капилляра вызвано, вероятно, тем, что образующаяся на границе ртуть — раствор амальгама легче ртути, и подымаясь наверх, вызывает некоторое размешивание столба ртути.

Из (2) следует, что

$$c^{s}_{Tl^{+}} = c^{0}_{Tl^{+}} - \frac{D_{Tl}}{D_{Tl^{+}}} \frac{l_1}{l_2} \cdot c^{s}_{Tl}. \quad (3)$$

Так как D_{Tl} и $D_{Tl^{+}}$ — величины одного порядка, то из (3) вытекает, что $c^{s}_{Tl^{+}} \sim c^{0}_{Tl^{+}}$ до тех пор, пока c^{s}_{Tl} мало по сравнению с $c^{0}_{Tl^{+}}$. Это условие, согласно приведенному выше расчету концентрации амальгамы, образующейся при $\varphi = -0,45$, выполнялось в пределах потенциалов, в которых

ризводились измерения в первой части работы, что подтверждает закон-
:ть применявшейся в этой части трактовки.

При $c^s_{Tl^+} \sim c^0_{Tl^+}$ согласно (1) $c^s_{Tl} = c^0_{Tl^+} e^{(\varphi_0-\varphi)F/RT}$, как это и принима-
ь при выполнении вышеприведенного расчета.

Другой предельный случай определяется условием $c^s_{Tl^+} \sim 0$, и, следо-
ельно,

$$c^s_{Tl} = \frac{D_{Tl^+} l_2}{D_{Tl} l_1} c^0_{Tl^+}. \tag{4}$$

едельное значение c^s_{Tl}, которое достигается при $c^s_{Tl^+} = 0$, мы обозначим
ез $(c^s_{Tl})_l$. Эта величина может быть найдена из следующих соображе-
i. Максимум кривой *2б* на рис. 1 смещен относительно максимума в
KNO_3 на $-0{,}155$ V и понижен по сравнению с ним на 6,75 *дин/см*.
работах [2,3] приведены данные по зависимости положения электро-
иллярного максимума амальгам Tl от концентрации * Tl, из которых
текает, что указанному положению максимума должна соответствовать
0,45% или 0,3 *M* концентрация Tl в амальгаме; таким образом
$)_l = 0{,}3$ *M*. Отсюда следует согласно [4], так как $c^0_{Tl^+}$ в наших
ытах равнялось 0,2 *M*, что величина $D_{Tl^+} l_2 / D_{Tl} l_1 = 1{,}5$, т. е. l_2/l_1 —
йствительно порядка единицы. При помощи найденной величины можно
ределить, в какой области потенциалов условие постоянства c^s_{Tl} выпол-
ется с определенной степенью точности. Предположим, например, что
$= 0{,}9\,(c^s_{Tl})_l = 0{,}27$ *M*, тогда, согласно [3], $c^s_{Tl^+} = 0{,}2 - \frac{0{,}27}{1{,}5} = 0{,}02$;
ответствующее значение φ равно $\varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{0{,}27}{0{,}02} = -0{,}517 - 0{,}065 =$
$-0{,}582$. Таким образом, при $\varphi \leqslant -0{,}582$ с точностью до 10% состав
разующейся в капилляре электрометра амальгамы оказывается постоян-
ым, а концентрация ионов Tl^+ пониженной, по крайней мере, в 10 раз,
е. до 0,02 *N*; в этом приближении кривую *2б* в указанной области
тенциалов следует рассматривать как электрокапиллярную кривую
альгамы Tl в растворе KNO_3. При $\varphi = -0{,}642$ предельное значение
достигается с точностью до 1%, а величина $c^s_{Tl^+}$ падает до 0,002 *N*
г. д.

Нисходящая ветвь электрокапиллярной кривой амальгамы Tl на рис. 1
изка к нисходящей ветви электрокапиллярной кривой *N* KNO_3, но не-
олько смещена в отрицательную сторону. Как это следует из данных
румкина и Городецкой [2], пограничное натяжение в растворе того же
тава при потенциалах, более отрицательных чем $\varphi = -1{,}1$, должно
зрастать при переходе от ртути к 0,45% амальгаме на $\sim 0{,}5$ *дин/см*,
о соответствует сдвигу нисходящей ветви в среднем на 3,5 mV в сто-
ну более отрицательных потенциалов. На этот сдвиг накладываются
е два эффекта, условия возникновения которых делаются ясными, если
ределить падение потенциала и величину концентрационных изменений,
зникающих при прохождении тока через капилляр.

Обозначим концентрации ионов K^+ и NO_3^- в объеме раствора через
$_+$ и $c^0_{NO_3^-}$, концентрации у поверхности образующейся амальгамы через
$_+$ и $c^s_{NO_3^-}$ и падение потенциала в столбе раствора в капилляре через $\Delta\varphi$.
к как в стационарных условиях ионы K^+ и NO_3^- неподвижны, то

$$c^s_{K^+} = c^0_{K^+} e^{\Delta\varphi F/RT}; \tag{5}$$

$$c^s_{NO_3^-} = c^0_{NO_3^-} e^{-\Delta\varphi F/RT}. \tag{6}$$

---

* Фоном в этих измерениях служил подкисленный раствор *N* Na_2SO_4 а не KNO_3,
в настоящей работе; однако, как это видно из [2], различие в относительных
ожениях максимума амальгамы и ртути для этих двух растворов должно быть мало.

При достижении предельного тока по иону Tl^+

$$c^s_{K^+} = c^s_{NO_3^-} = c^s_{KNO_3}, \quad ($$

где $c^s_{KNO_3}$ — концентрация фона, устанавливающаяся у поверхности амал гамы при прохождении тока. Из (5), (6) и (7) следует

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c^0_{NO_3^-}}{c^0_{K^+}} \quad ($$

и

$$c^s_{KNO_3} = (c^0_{K^+} c^0_{NO_3^-})^{1/2}. \quad ($$

Подставляя в (8) и (9) $c^0_{K^+} = 0{,}8$ и $c^0_{NO_3^-} = 1{,}0$, находим $\Delta\varphi = 2{,}7$ mV $c^s_{KNO_3} = 0{,}895\ N \sim 0{,}9\ N$. Наличие омического падения потенциала $\Delta\varphi$ дол но вызвать соответствующий сдвиг нисходящей ветви в сторону отрицател ных потенциалов на такую же величину. Измерение пограничного натяжен при достаточно отрицательных φ, если исходный раствор содержал ио Tl^+ согласно уравнению (9), производится фактически в растворе конц трации $(c^0_{K^+} c^0_{NO_3^-})^{1/2} \sim 0{,}9\ N$, и результаты измерения сравниваются с р зультатами измерения в растворе концентрации $c^0_{NO_3} = 1{,}0 N$. Это обс ятельство должно вызвать дополнительный сдвиг нисходящей ветви величину

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{c^0_{NO_3^-}}{(c^0_{NO_3^-})^{1/2} (c^0_{K^+})^{1/2}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c^0_{NO_3^-}}{c^0_{K^+}} = 2{,}7 \text{ mV}.$$

Суммируя все перечисленные эффекты, мы находим таким образом, ч нисходящая ветвь электрокапиллярной кривой $0{,}2\ N\ TlNO_3 + 0{,}8 N\ KN$ должна быть смещена по сравнению с той же ветвью раствора $N\ KNO_3$ $\sim 2{,}7 + 2{,}7 + 3{,}5 = 9$ mV в отрицательную сторону; смещение, набл денное на опыте, составляет около 10 mV.

Рис. 1 наглядно иллюстрирует тот факт, что в системе, содержащей и Tl, имеются две точки нулевого заряда, разделенные интервалом пот циалов в 0,44V. В связи с этим следует сделать следующие замечания.

Необходимо, во-первых, отметить, что переход от установленного опыте факта наличия двух максимумов на кривой, выражающей зави мость пограничного натяжения металл — электролит σ от потенциала к утверждению о существовании двух нулевых точек содержат в себе который элемент условности, будучи связан с различной интерпретаци представления о точке нулевого заряда при трактовке обоих максимум А именно, в пограничном слое на границе металл — раствор в обоих с чаях имеется адсорбированный таллий. Истолковывая максимум кри *2а*, как точку нулевого заряда ртути в растворе соли таллия, мы при маем, что таллий находится в этом случае в пограничном слое в виде с цифически адсорбированных ионов Tl^+, заряд которых мы относим це ком к водной, а не к металлической фазе. Только при этом допущении вый максимум на кривой *2* определяет собой положение точки нулев заряда ртути в растворе соли таллия. Если бы мы принимали, что адс бированный таллий присутствует в пограничном слое в виде адсорби ванных на металле атомов, то положительные заряды ионов Tl^+ следова бы включить в заряд поверхности металла, и последний не обращался в нуль в электрокапиллярном максимуме.

При рассмотрении правого максимума мы принимаем, что таллий ходится в пограничном слое в виде связанных с ртутью атомов. Связь

еет дипольный характер, как это видно из смещения максимума по срав-нию с максимумом в случае чистой ртути. Однако сумма зарядов дипо-й, образованных атомами Hg и Tl, равна нулю, и мы их не учитываем при ределении заряда поверхности. Если бы мы приняли в этом случае, таллий находится в пограничном слое в виде ионов Tl^+, мы должны ли бы включить в величину заряда поверхности отрицательные заряды ути в количестве, эквивалентном количеству положительных зарядов нов Tl^+, и заряд поверхности уже не обращался бы в нуль в максимуме ивой *2б*.

Укажем далее, что к выводу об изменении знака смещения точки нуле-го заряда при адсорбции поверхностно-активного вещества в зависимо-

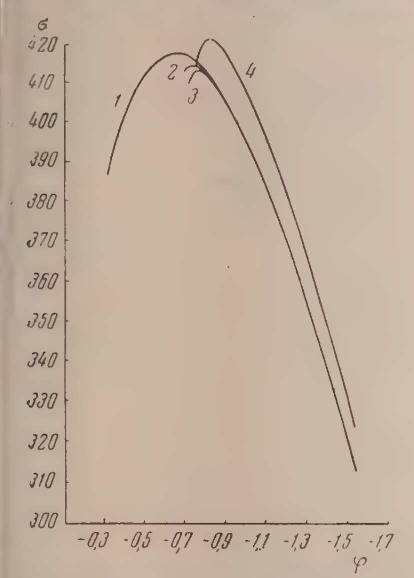


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые амальгам кадмия в 1*N* KBr. *1* — Hg; *2* —0,01% Cd; *3* —0,1 % Cd; *4* — 4,86 % Cd

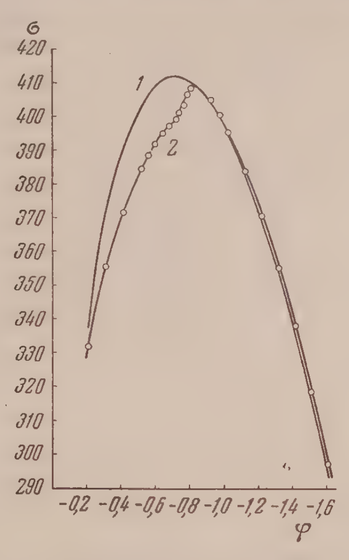


Рис. 3. Зависимость пограничного натяжения от потенциала. *1*— ртуть—2,5*N* KBr; *2*—ртуть—0,5*N* $CdBr_2$ + 2,0 *N*KBr

и от того, адсорбируется ли оно в виде иона или атома, в последнее вре-я привели независимым путем исследования явлений, наблюдаемых при цсорбции анионов на твердых металлах. Как хорошо известно, адсорбция ионов хлора, брома, йода вызывает сдвиг точки нулевого заряда ртути других металлов в сторону более отрицательных потенциалов. При ис-едовании электрохимических процессов и явлений адсорбции органи-еских ионов в присутствии в растворе ионов галоидов на железе [4], свинце кадмии [5] оказалось, однако, что наблюдаемые явления легче всего бъяснить, если предположить, что галоиды в этом случае необратимо цсорбируются в виде атомов и присутствие такого хемосорбированного лоя, например, брома или йода приводит к сдвигу точки нулевого заряда положительную сторону, в соответствии с тем, что было предположено более ранних работах [6] о влиянии окисных слоев на точку нулевого аряда платины.

Электрокапиллярные явления в растворах олей кадмия. Как было показано А. Н. Фрумкиным и Ф. Серви-ом [3], точка нулевого заряда амальгам кадмия в растворах KCl, KBr K J, как и в случае солей таллия, смещены в сторону более отрицатель-ых потенциалов. Этот вывод был подтвержден измерениями электрока-иллярных кривых амальгам Cd, проведенными А. В. Городецкой. По анным А. В. Городецкой поверхностная активность растворенного

в ртути Cd хорошо проявляется, если использовать в качестве электролит раствор KBr. На рис. 2 приведены электрокапиллярные кривые амальга: Cd в растворе N KBr*.

Как было упомянуто в первой части этой работы [1], положение ма: симума электрокапиллярной кривой ртути в растворах $CdSO_4$ указывае на значительно более слабую поверхностную активность ионов Cd^{2+} п сравнению с ионами Tl^{+}; в этих растворах наблюдается лишь небольшо смещение максимума в положительную сторону. В растворах $CdCl_2$ в о новном проявляется поверхностная активность содержащих Cd комплекс ных анионов, адсорбция которых вызывает значительное понижение по граничного натяжения на восходящей ветви электрокапиллярной криво и сдвиг максимума в отрицательную сторону. При измерении пограничного натяжения между ртутью и растворами солей Cd в широком интервале по тенциалов нельзя было поэтому ожидать такого четкого разделения обл стей, в которых происходит адсорбция кадмия в ионной и атомной фо мах, как это имело место в случае Tl. Однако, как это видно из рис. суммарная кривая, которая получается при измерении зависимости по граничного натяжения ртути от поляризации в растворе 2,0 N KBr + 0,5N $CdBr_2$, явно состоит из двух электрокапиллярных кривых, коих левую следует трактовать как обычную электрокапиллярную кр вую ртути в указанном растворе, а правую как электрокапиллярну кривую амальгамы Cd в растворе KBr. Аналогичные результаты были п лучены с раствором 0,8 N KBr + 0,2N $CdBr_2$, между тем как в случа раствора 0,8N Na_2SO_4 + 0,2N $CdSO_4$ излома на суммарной σ, φ кривой удается обнаружить. По-видимому, в этой системе поверхностные акти ности, как иона Cd^{2+} в растворе, так и Cd растворенного в ртути, слишк малы.

Выводы

1. Показано, что при измерении пограничного натяжения σ ртуть электролит при помощи капиллярного электрометра в раство 0,8N KNO_3 + 0,2N $TlNO_3$ в широком интервале потенциалов φ получает кривая с двумя максимумами (рис. 1), которую следует рассматриват как состоящую из электрокапиллярной кривой ртути в указанном раство и электрокапиллярной кривой приблизительно 0,3 M амальгамы в 0,9N KNO_3, сдвинутой в сторону более отрицательных потенциалов 9 — 10 mV. Разобрано значение появления двух максимумов σ в систе Hg — Tl.

2. Показано, что аналогичные явления, хотя и слабее выраженны наблюдаются и при катодной поляризации ртути в растворах KBr + $CdBr_2$.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
5.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская Журн. физ. химии, 31, 485, 19
2. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Zs. phys. Chem., 136, 451, 19
3. А. Н. Фрумкин и Ф. Сервис, Журн. физ. химии, 1, 52, 1930; Journ. Ph Chem., 34, 74, 1930.
4. З. А. Иофа, Э. Ляховецкая и К. Шарифов, ДАН, 84, 543, 19 З. А. Иофа и Т. Рождественская, ДАН, 91, 1159, 1953; Э. О. Аязя ДАН, 100, 473, 1955.
5. Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин, ДАН, 100, 295, 1955; Я. М. Колоты кин и Н. А. Бунэ, Журн. физ. химии, 29, 435, 1955.
6. А. Н. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta ph chim. URSS, 4, 911, 1936.

* Мы выражаем благодарность А. В. Городецкой за разрешение использовать экспериментальные данные.

ELECTROCAPILLARY PHENOMENA IN SOLUTIONS OF THALLIUM AND CADMIUM SALTS. II

A. N. Frumkin **and** ***N. S. Polyanovskaya*** *(Moscow)*

Summary

On measuring the mercury-electrolyte interfacial tension in an 0,8 N KNO_3 + 0,2N $TlNO_3$ solution over a sufficiently wide range of potentials a curve with two maxima obtained (Fig. 1). This curve should be considered as comprising the usual electrocapil-ry curve of Hg in the given solution and the electrocapillary curve of a ca. 0,3 molar amalgam in a ca. 0,9 N KNO_3 solution, the latter curve being shifted a few millivolts wards more negative potentials. The significance of the appearance of the two electro-pillary maxima in the Hg + Tl system is discussed.

Similar although less pronounced effects are observed on the cathodic polarization mercury in KBr + $CdBr_2$ solutions (Fig. 3).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 №

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

Применение ряда оригинальных методик, разработанных А. И. Шль гиным с сотрудниками, к изучению процессов электровосстановления электроокисления на платинированной платине позволяет более глубоь и детально изучить также и процесс непосредственного взаимодействи органических веществ с электродом. В более ранних работах А. И. Шлı гина [1] взаимодействие органических веществ с электродом рассматрı валось лишь с точки зрения адсорбции их на электроде, поскольку воо ще адсорбция диполей на электроде должна приводить к изменению поте: циала последнего. Однако исследования, проведенные нами в последн время, дают более точные представления о взаимодействии органическı молекул с электродом, что и является темой данной статьи.

В настоящей работе наряду с другими методами исследования прим нялся, в частности, следующий. Электрод из платинированной плати поляризовался анодно в 0,1 N H_2SO_4, насыщенной азотом, до потенциа 0,5 — 0,6V по обратимому водородному электроду в данном раствор Благодаря этому достигалась полная его дегазация в отношении электр химически активных газов (H_2, O_2). Затем вводилось исследуемое орган ческое вещество и определялось изменение потенциала электрода во вр мени.

В данной работе приведены материалы по исследованию поведения к которых соединений с тройной и двойной связью, одноатомных спирт альдегидов, кислот и соединений ароматического ряда.

Для некоторых веществ (этиловый спирт, коричный спирт, нитроз бензол, ацетальдегид) смещение потенциала наблюдалось в катодн сторону, в то время как для других (нитрометан, нитробензол) потенци смещался в анодную сторону.

Как видно из соответствующих кривых рис. 1, для всех указанн веществ мгновенно наблюдалось резкое смещение потенциала с постеп ным замедлением скорости; в конечном счете потенциал достигал стац нарного значения, характерного для данного вещества.

Интересно отметить, что ряд неорганических веществ (SO_2, S HSO_3') характеризуется той же зависимостью изменения потенциала времени, как это следует из рассмотрения рис. 2.

Поскольку в условиях наших опытов вводимое вещество могло взаи действовать лишь с дегазированной поверхностью электрода, естествен предположить, что взаимодействие молекул с электродом, приводящ к изменению потенциала последнего, может быть обусловлено лишь орие тированной адсорбцией молекул на электроде и изменением емкости дво ного слоя при адсорбции.

Однако рассмотрение наблюдавшейся зависимости изменения потенци ла при введении исследуемых веществ не может быть объяснено ни те ни другим процессом.

Так, в случае этилового спирта потенциал, как указывалось вы резко смещался в катодную сторону. Однако известно из электрокапи

ярных явлений, что этиловый спирт адсорбируется положительным кон-
ом диполя, т. е. при адсорбции дает смещение потенциала нулевого заряда
анодную сторону. Изменение емкости двойного слоя ввиду наличия
оложительных зарядов платины также должно приводить к изменению
отенциала в анодную сторону.

Таким образом, ни тот, ни другой процесс в данном случае не могут
ать смещения потенциала в катодную сторону, и единственным процес-
ом, который может предопределить в этом
лучае смещение потенциала, является, оче-
идно, процесс электронного взаимодействия
ежду молекулами спирта и электродом.
Отсюда ясно, что мгновенное катодное смеще-

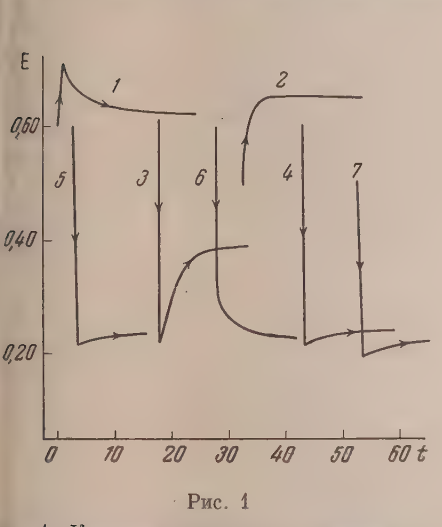


Рис. 1

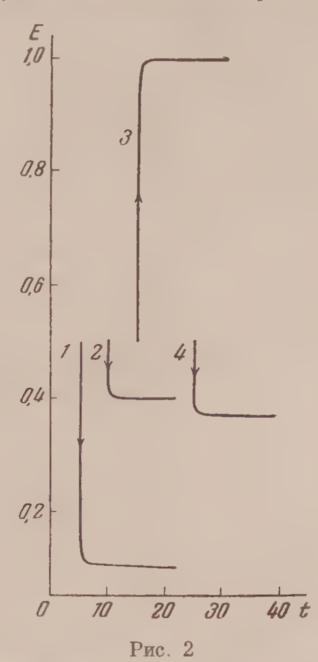


Рис. 2

Рис. 1. Кривые зависимости потенциала от времени контакта органических веществ
с дегазированной поверхностью платины при контакте с *1* — $C_6H_5NO_2$; *2* — CH_3NO_2;
3 — C_6H_5NO; *4* — C_2H_5OH; *5* — $C_6H_5CHCHCH_2OH$; *6* — $C_6H_5CHCHCHO$; *7* — CH_3CHO

Рис. 2. Кривые зависимости потенциала от времени контакта неорганических веществ
с дегазированной поверхностью платины: *1* — в 1 *N* растворе Na_2SO_3; *2* — в 1 *N*
в растворе Na_2SO_3 + 1 *N* H_2SO_4; *3* — в 1 *N* растворе $NaHSO_3$; *4* — в растворе
$SO_2 + H_2O$

ние потенциала связано с отдачей электронов молекулами спирта
электроду.

Как известно, каждый металл характеризуется определенным крити-
ческим уровнем электронов, что предопределяет определенную работу
выхода электрона с поверхности металла. С другой стороны, естественно
предположить, что различные молекулы обладают определенными как
занятыми, так и свободными электронными уровнями, а следовательно,
определенной работой отщепления или присоединения электронов.

В зависимости от соотношения указанных энергетических уровней
электронов в молекуле и работы выхода электрона с электрода должен
иметь место переход электронов от молекулы к электроду, или наоборот.
Например, факт смещения потенциала при введении C_2H_5OH в отрица-
тельную сторону говорит о том, что основной электронный уровень в мо-
лекуле спирта лежит выше (в энергетическом смысле), чем критический
уровень электронов электрода, т. е. работа выхода электронов из металла
больше, чем работа отрыва электрона из молекулы спирта.

Очевидно, что в случае нитрометана критический электронный уровень
в металле выше, чем незанятый электронный уровень в молекуле.

Исследование смещения потенциала на дегазированной поверхности электрода при введении различных веществ открывает возможность сразу же судить о способности данного вещества восстанавливаться или окисляться по электронному механизму и о скорости протекания данного процесса. Смещение в этом случае потенциала электродов в катодную сторону говорит о ясно выраженных восстановительных свойствах исследуемого вещества и, наоборот, смещение потенциала в анодную сторону — о его окислительной способности. Наличие большой скорости этого процесса приводит к выводу о возможности обмена электронами между электродом и молекулами вещества без предварительной адсорбции последних и о вероятности проявления в данном случае туннельного механизма.

Процесс адсорбции на дегазированной поверхности платины при наличии интенсивного двойного слоя не может протекать быстро, так как силовое поле двойного слоя в сильной степени должно тормозить проникновение молекул к электроду. Действительно, из электрокапиллярных измерений известно, что смещение потенциала от точки нулевого заряда приводит к уменьшению адсорбции, и, в конечном счете, к полному удалению адсорбированного вещества, что, например, в случае спирта достигается при смещении потенциала на + 0,3V. Поэтому внесение C_2H_5OH на дегазированной поверхности в наших опытах происходит уже в области его десорбции (при удалении на 0,4—0,5 V от точки нулевого заряда платины).

Для экспериментального подтверждения высказанных соображений об отсутствии адсорбции при быстром смещении потенциала были проведены следующие опыты.

Электрод поляризовался в 0,1 *N* H_2SO_4, насыщенной азотом, до потенциала 0,6 V; затем вводилось исследуемое вещество (0,1 *мл* C_2H_5OH) и измерялось значение потенциала. Потенциал мгновенно, как указывалось выше, смещался в катодную сторону до 0,3 V. После этого раствор сразу же сливался в токе азота, электрод промывался чистой децинормальной H_2SO_4, и снималась обычная кривая заряжения.

Кривая оказалась идентичной с кривой заряжения, снятой в отсутствие спирта, в то время как кривая заряжения, полученная при сливании раствора через 15 мин. после введения этилового спирта (времени, достаточного для адсорбции спирта на электроде) показала при потенциале 0,55 V задержку, связанную с электроокислением адсорбированных молекул спирта.

Таким образом имеет место парадоксальный случай: не адсорбция является необходимой предварительной стадией в электрохимическом процессе, а, наоборот, электрохимический процесс (взаимодействие электронного характера) делает возможным протекание адсорбции.

Кроме того, уже сам факт значительного смещения потенциала при введении исследуемых веществ на дегазированной поверхности электрода, составляющего 0,5 V и более, указывает на обмен электронами между молекулами вещества и электродом, поскольку наибольшее смещение максимума электрокапиллярной кривой при адсорбции составляет 0,2 — 0,3V (для случая C_2H_5OH в условиях наших опытов $\approx$0,15V).

Детально этот вопрос может быть изучен при помощи осциллографического исследования, но уже наши исследования показали, что основное падение потенциала происходит в первые несколько секунд.

Если правильно то, что электронный обмен происходит между электродом и молекулами, находящимися лишь во внешней обкладке двойного электрического слоя (на расстоянии, обеспечивающем возможность проявления туннельного эффекта, т. е. не свыше 10 Å), то в опытах кривых должен быть участок более медленного изменения потенциала, указывающий на характер и интенсивность адсорбционного процесса.

В этой связи особый интерес представляют кривые *3*, *4*, *5* и *7* рис. 1, где после быстрого изменения потенциала в катодную сторону наблюдался обратный, значительно более медленный процесс в анодную сторону.

Поскольку из электрокапиллярных измерений известно, что C_2H_5OH адсорбируется положительным концом диполя, естественно предположить, что медленное смещение потенциала в анодную сторону при введении спирта, равно как при введении вышеуказанных веществ, связано с их адсорбцией на поверхности электрода. Для других веществ (см. кривые 2 и 6 на рис. 1), где ориентация диполей при адсорбции приводит, очевидно, к изменению потенциала в ту же сторону, что и обмен электронами, наблюдалось изменение потенциала в одну сторону. Но, как видно из рисунков, и в том и в другом случае адсорбционный эффект выражен намного слабее в сравнении с эффектом электронного взаимодействия.

Во всех случаях при введении исследуемых веществ на дегазированной поверхности электрода в конечном счете устанавливался стационарный

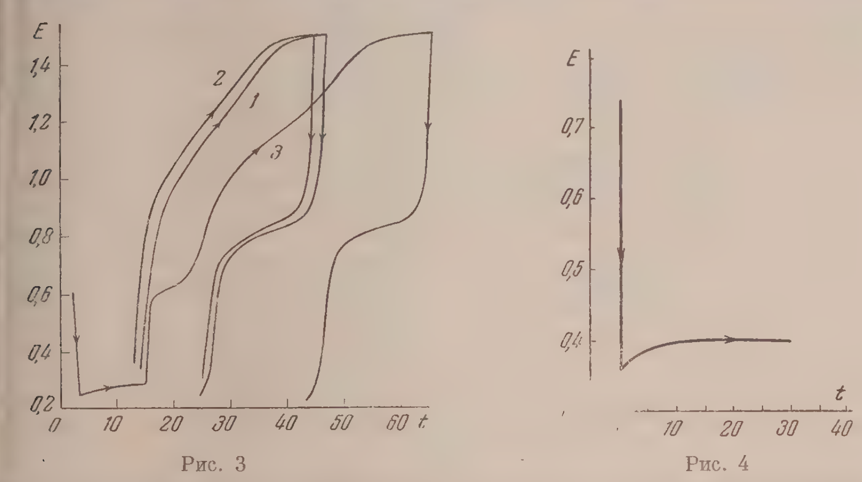


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Кривые зависимости потенциала от количества пропущенного электричества в 0,1 N H_2SO_4 кривые: 1 — заряжения электрода в отсутствие адсорбированного спирта; 2 — заряжения, полученные при поляризации электрода после быстрого удаления спирта из раствора; 3 — заряжения в присутствии адсорбированного спирта

Рис. 4. Кривая зависимости потенциала от времени контакта с поверхностью ртутного электрода

потенциал, характерный для данного вещества. Иногда он оказывался близким к обратимому окислительно-восстановительному потенциалу (например, для SO_2, C_2H_5OH хингидрона). В других случаях этого не наблюдалось.

Существенным является тот факт, что введение исследуемых веществ при разных потенциалах электрода вызывает изменение общего смещения потенциала. Это лишний раз подтверждает вывод о том, что основное смещение потенциала не обусловлено адсорбцией вещества, ибо в противном случае смещение потенциала было бы всегда приблизительно постоянным.

Таким образом, исходя из высказанных нами соображений, можно придти к выводу, что в отличие от каталитических химических процессов, где адсорбция является необходимой и предварительной стадией катализа, электрохимическая реакция не обязательно должна протекать на поверхности электрода, т. е. через адсорбционное состояние.

Поскольку зона потенциалов, при которых возможна адсорбция, довольно ограничена, хотя и специфична для различных адсорбирующихся веществ, можно в общем утверждать, что удаление от точки нулевого заряда на 0,5 — 1,0V должно приводить к десорбции вещества с поверхности электрода. В то же время известно, что многие реакции электровосстановления и особенно электроокисления органических веществ

протекают с достаточной скоростью лишь при очень высоких катодны или анодных значениях потенциала, т. е. при удалении до 2, а иногда более вольт от точки нулевого заряда (например, электроокислени CH_3COOH на платине, как известно, проходит при потенциале 3,5 – 4,0 V по н. в. э. в данном растворе, т. е. при удалении от точки нулевог заряда более чем на 3V).

Нам кажется совершенно очевидным, что электроокисление и электрс восстановление в этом случае должно происходить по электронному меха низму без предварительной адсорбции вещества на электроде, что вполн вероятно при наличии туннельного механизма. Поскольку явления обм(на электронами между веществом и электродом до сих пор не учитывалис в электрокапиллярных исследованиях, в то время как адсорбция многи органических веществ изучалась этим методом весьма эффективнс представляло также интерес исследовать описанные нами явления н электрокапиллярной установке.

В наших исследованиях методика снятия электрокапиллярной криво: в присутствии органического вещества была несколько изменена, так ка: при снятии обычной электрокапиллярной кривой потенциал на ртутны мениск накладывается уже в присутствии органического вещества в рас творе и при этом не учитываются изменения в системе при введении орга нического вещества. Опыт проводился следующим образом. Не включа: поляризации, фиксировался ртутный мениск в определенном положени шкалы. Затем снималась обычным путем электрокапиллярная крива: фона. Далее поляризация отключалась, и, судя по изменению высоты ртут ного столба, потенциал возвращался к исходному значению. После этог в отсутствие поляризации к фону добавлялось исследуемое вещество Изменение высоты ртутного столба в этом случае дает при помощи криво: фона представления об изменении потенциала электрода при введени данного вещества. Убедившись в неизменяемости потенциала, снималас обычная электрокапиллярная кривая в присутствии органическог вещества.

Нами исследовалось введение C_2H_5OH в раствор 0,2*N* NH_4NO_3, при чем, как указывалось выше, предварительно снималась электрокапилляр ная кривая 0,2 *N* NH_4NO_3.

Основываясь на изменении ртутного столба при введении C_2H_5O в 0,2*N* NH_4NO_3, можно заключить, что потенциал в этом случае, так ж как и на платинированной платине в 0,1*N* H_2SO_4, резко смещается в отри цательную сторону (до 0,1V по н. к. э.). Точное смещение потенциал: ртутного электрода при введении этилового спирта определялось на уста новке для снятия кривых заряжения, где исследовался ртутный электро; относительно большой поверхности (стеклянный чашеобразный элект род с химически чистой ртутью вакуумной перегонки). Потенциал изме рялся относительно водородного электрода в данном растворе, и смеще ние его при введении C_2H_5OH составляло 0,4V в катодную сторону. Изме нение потенциала при адсорбции в этом случае составляло 40—50 mV

Электрокапиллярная кривая 0,2*N* NH_4NO_3 в присутствии этиловог спирта снималась далее обычным путем. Кривая имела вполне стандарт ный вид с значительным понижением поверхностного натяжения и со сдви гом максимума электрокапиллярной кривой в положительную сторон на 0,1V.

Отдача электронов молекулами спирта электроду идентична в этом случае катодной поляризации последнего. Поэтому форма электрокапил лярной кривой, даже с учетом электронных взаимодействий между электродом и веществом, остается без изменений. В этом одновременнс и достоинство и недостаток электрокапиллярного метода, ибо эффек смещения потенциала при электронном взаимодействии, на который о не реагирует, в несколько раз больше изменения потенциала за сче адсорбции.

Выводы

1. Изучено непосредственное взаимодействие молекул некоторых орга-ических и неорганических веществ с дегазированной поверхностью льшого платинового электрода, т. е. с поверхностью, лишенной электро-имически активных газов.

2. Показано наличие непосредственного обмена электронами между олекулами вещества и электродом. При этом в зависимости от вещества реход электронов наблюдался как с молекулы на электрод (C_2H_5OH, H_3CHO и др.), так и в обратном направлении (CH_3NO_2, $C_6H_5NO_2$).

3. Процесс обмена электронами происходит настолько быстро, что успевает произойти адсорбция молёкул на электроде. Высказано редположение, что первый процесс протекает по туннельному механизму.

4. Данным методом исследования можно изучить также адсорбцию иольных молекул и их ориентацию при адсорбции. Интересно отметить, го в ряде случаев лишь благодаря обмену электронами между электродом веществом осуществляется возможность протекания адсорбции с замет-ой скоростью.

5. Явление электронного обмена между электродом и молекулами щества имеет место и при электрокапиллярных исследованиях, но силу особенности метода снятия электрокапиллярных кривых не ска-ывается на их форме.

6. Высказано предположение о возможности протекания электрохими-еских реакций без предварительной адсорбции вещества на электроде.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 30.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин. Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.

THE MECHANISM OF THE ELECTROÖXIDATION AND ELECTROREDUCTION OF SOME COMPOUNDS ON PLATINUM. I

G. A. Martinyuk **and** ***A. L. Shlygin*** *(Moscow)*

Summary

In the previors work an electrochemical investigation has been made into the elect-oöxidation and electroreduction of a number of compounds on platinized platinum vith the aid of a method developed by A. I. Shlygin. The existence of direct electron ex-hange between the molecules of the compound and the electrode has been demonstrated nd an interpretation of this phenomenon has been given. It has also been indicated hat electron exchange between the electrode and molecules of the substance occurs too in lectrocapillary studies. It has been suggested that electrochemical reactions may occur vithout preliminary adsorption of the compounds on the electrode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 №

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛОВ

В. А. Арсламбеков

Вопрос о механизме взаимодействия газа с поверхностью твердо тела является предметом многочисленных исследований специалисто в области катализа, коррозии металлов и других отраслей знани Особый интерес и значение имеет случай, когда взаимодействие приводі к образовнию новой фазы — поверхностной пленки продуктов взаимоде ствия.

В последнем случае, анализируя вопрос о механизме процесса, исследователи уд ляли основное внимание стадии перемещения реагирующих компонентов в фазе повер ностного соединения, т. е. процессам диффузии. Сосредоточение внимания на этой ст дии оправдывается тем, что в большинстве случаев именно она определяет течени всего процесса. Менее многочисленные исследования посвящены механизму и кинетиі непосредственного взаимодействия газа с поверхностью, причем анализ этого взаим действия проводился без учета одновременно происходящего проникновения реагиру щих частиц в глубь твердого тела.

В действительности же процесс взаимодействия газа с твердым тело на любой стадии его протекания сопровождается поверхностной реакцие с атомами, прибывающими из глубины или освобождающимися в резул тате ухода в глубь ионов окисляющего агента газовой фазы. Это повер ностное взаимодействие осуществляется как в самый первый момен соприкосновения чистой поверхности с газом, так и в последующих стади ях, включая стадию нарастания пленки.

В настоящей работе делается попытка молекулярно-кинетическо рассморения вопроса о поверхностном взаимодействии газов с металлам с учетом возможности возобновления «активных центров» за счет переме щения реагирующих компонентов в образуемой фазе.

Рассмотрение вопроса о непосредственном взаимодействии поверхност металла с газом осуществлено при следующих предпосылках: одна мол кула газа вступает в реакцию взаимодействия с одним активным центром Под активным центром будем понимать один или группу поверхностны атомов металла, способных одновременно вступить в реакцию с одно молекулой газа. Каждый удар молекул газа об активный центр може характеризовать эффективным сечением σ, которое будет определятьс площадью, занимаемой активным центром и молекулой реагирующе газа.

Необходимая энергия активации E может суммироваться из энерги как реагирующей молекулы газа, так и атомов металла в активно центре.

В процессе роста пленки число поверхностных активных центр не только расходуется во время протекания процесса, но и пополняетс за счет выхода ионов (или атомов) металла на поверхность или за сч ухода с поверхности атомов (или ионов) газа в глубь образовавшейс пленки.

Количество пополняющихся активных центров за счет диффузи компонентов является функцией как времени, так и скорости перемещени компонентов в образующейся пленке, т. е.

$$N_{\text{дифф}} = f(t,\ v_{\text{дифф}}).$$

Допустим, что в исходном состоянии на поверхности металлического эазца имелось N активных центров. Если к моменту времени t эеакцию вступило всего n «центров», то число активных центров, не тупивших в реакцию с газом, в любой момент времени будет

$$N_t = (N + N_{\text{дифф}} - n).$$

Согласно представлениям «теории соударений» уравнение скорости оцесса взаимодействия газа с поверхностью металла можно записать, к

$$\frac{dn}{dt} = (N + N_{\text{дифф}} - n)\,\sigma Z e^{-E/RT}, \tag{1}$$

е R — газовая постоянная, T — температура °K, Z — число ударов лекул газа в секунду на 1 $см^2$, E — энергия активации, σ — эффеквное сечение.

Решение этого уравнения в общем виде представляет большие трудсти, однако для некоторых частных случаев оно может быть выполно.

Максимально возможная скорость процесса имеет место в первый мент соприкосновения поверхности металла с газом. Для этого момента жно записать

$$\frac{\partial n}{\partial t_{\text{макс}}} = N\sigma Z e^{-E/RT}.$$

Рассмотрим три случая, упрощающих решение уравнения (1).

В первом случае, когда $v_{\text{дифф}} \ll \partial n/\partial t_{\text{макс}}$, все исходные активные центры, начальный момент времени вступят в реакцию с газом и образуют щитную пленку. В результате процесс сильно затормозится и в дальйшем протекает со скоростью, определяемой пополнением поверхностх активных центров за счет диффузии компонентов. Таким образом корость всего процесса будет определяться скоростью диффузии компонтов через образующуюся пленку. Более подробно этот случай здесь ссматриваться не будет,

Во втором случае, когда $v_{\text{дифф}} \gg \partial n/\partial t_{\text{макс}}$, уравнение (1) можно простить, основываясь на следующих соображениях. Максимальное число оверхностных активных центров на единице поверхности обусловлиется природой металла и строением его кристаллической решетки, а в лучае реакции на поверхности пленки — кристаллохимической природой оследней. Таким образом число активных центров на поверхности в обой момент времени не будет превышать их числа в исходном состояи (N). Из этого следует, что число пополняющихся за счет диффузии ктивных центров $N_{\text{дифф}}$ не может превышать числа прореагировавших газом центров, т. е. всегда выполняется условие $n \geqslant N_{\text{дифф}}$. А если честь, что $v_{\text{дифф}} \gg \partial n/\partial t_{\text{макс}}$, то в этом случае будет выполняться услоие $n \approx N_{\text{дифф}}$, и процесс будет протекать стационарно до тех пор, пока удет иметь место соотношение $v_{\text{дифф}} \gg \partial n/\partial t_{\text{макс}}$.

При условии $n \approx N_{\text{дифф}}$ уравнение (1) можно представить, как

$$\frac{dn}{dt} = N\sigma Z e^{-E/RT}. \tag{2}$$

Для проведения процесса при постоянном давлении Z будет постоянной величиной, и, следовательно, вся правая часть уравнения (2) во время ротекания процесса не будет изменяться.

Обозначив постоянные величины через константу K^* и решая уравение (2), получим

$$n = K^* t + c. \tag{3}$$

Это уравнение является линейным.

В третьем случае, когда $\partial n/\partial t \gg v_{\text{дифф}}$ и абсолютное значение скоости диффузии в пленке очень мало, тогда членом $v_{\text{дифф}}$ в уравнении

(1) можно пренебречь. Уравнение (1) в этом случае примет вид:

$$\frac{dn}{dt} = (N - n)\,\sigma Z e^{-E/RT}. \qquad (4$$

Найдем решение уравнения (4) для случая проведения процесса ограниченном объеме, т. е. когда давление газа в системе может зна чительно изменяться.

Значение Z при давлении газа в каждый данный момент времени согласно кинетической теории газов, равно

$$Z = P_t \sqrt{\frac{N_0}{2\pi MkT}} = (A - n)\frac{kT}{v}\sqrt{\frac{N_0}{2\pi MkT}}, \qquad (5$$

где P_t — давление газа в момент времени t, N_0 — число Авогадр M — молекулярный вес газа, k — постоянная Больцмана, T — темпера тура, A — начальное число молекул газа в системе, n — число прореаги ровавших молекул газа, численно равное количеству прореагировавши центров, v — объем системы.

Подставив значение Z из (5) в (4) и обозначив все постоянные вели чины, не зависящие от n, через k_1:

$$k_1 = \frac{kT}{v}\sqrt{\frac{N_0}{2\pi MkT}}\,\sigma e^{-E/RT}, \qquad (6$$

уравнение (4) перепишем, как

$$\frac{dn}{dt} = (N - n)(A - n)\,k_1. \qquad (7$$

При решении этого уравнения необходимо рассматривать два случая первый, когда имеется избыток реагирующего газа, т. е. $A > N$, и слу чай, когда имеется недостаток реагирующего газа, т. е. $A < N$.

Решение уравнения (7) при условии $t = 0$, $n = 0$ будет

для $A > N$:

$$\ln\frac{(A - n)N}{(N - n)A} = (A - N)\,k_1 t, \qquad (8а$$

для $A < N$:

$$\ln\frac{(N - n)A}{(A - n)N} = (N - A)\,k_1 t, \qquad (8б$$

для $A \ll N$:

$$\ln\frac{A}{A - n} \approx N k_1 t, \qquad (8в$$

где t — время.

Учитывая, что $(A - N)$ есть число молекул газа в системе к момент когда все N поверхностных активных центров прореагировали с кисло родом, можно $(A - N)$ выразить через установившееся равновесное дав ление P_∞:

$$A - N = \frac{v}{kT}P_\infty; \qquad (9$$

и произведение $(A - N)\,k_1$ обозначить через K:

$$K = (A - N)\,k_1 = P_\infty\sqrt{\frac{N_0}{2\pi MkT}}\,\sigma e^{-E/RT}. \qquad (10$$

Разрешая уравнение (8а) относительно n, получим

$$n = \frac{N\left(1 - e^{-Kt}\right)}{1 - \frac{N}{A}e^{-Kt}}. \qquad (11$$

В случае проведения процесса при постоянном давлении число молекул газа A по сравнению с числом активных центров N на образце будет очень большим, т. е. $A \gg N$. В этом случае в уравнении (11) значением дроби в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, и тогда уравнение (11) примет вид

$$n = N(1 - e^{-Kt}). \tag{12}$$

Представляет некоторый интерес в уравнениях (8а), (8б), (8в) перейти от числа прореагировавших центров n, численно равных количеству поглощенных молекул газа, непосредственно к давлению и его изменению.

Выражая значения величин $(A - n)$, $(N - n)$, N, A через начальное давление газа P_0, давление в текущий момент времени P_t и равновесное давление P_∞ и подставля полученные выражения в (8а), (8б), (8в), получим уравнения, выраженные непосредственно через изменение давления во время проведения опыта:

$$\ln \frac{P_t}{P_t - P_\infty} + \ln \frac{P_0 - P_\infty}{P_0} = Kt; \tag{13а}$$

$$\ln \frac{(N - n)\, P_0}{P_t N} = (N - A)\, k_1 t; \tag{13б}$$

$$\ln P_0 - \ln P_t = N k_1 t. \tag{13в}$$

Для нахождения величины константы скорости экспериментальные данные можно представить в соответствующих координатах и значение константы скорости найти как тангенс угла наклона полученной прямой.

Нами был проанализирован также случай, когда в результате неоднородности поверхности взаимодействие металла с газом протекает на разных участках с различной энергией активации. Подробно этот случай будет рассмотрен в другом месте. Отметим лишь здесь, что в окончательном виде уравнение для процесса, протекающего при постоянном давлении газа и условии, что скорость диффузии ($v_{\text{дифф}}$) компонентов через образующуюся фазу очень мала, имеет вид:

$$n = \sum_{i=1}^{m} N_i - \sum_{i=1}^{m} N_i e^{-k_i t}. \tag{14}$$

Здесь m — число разных групп активных центров, отличающихся между собой по энергиям активации, N_i — исходное число поверхностных активных центров в группе; $k_i = Z\sigma_i e^{-E_i/RT}$, где k_i — константа скорости, σ_i — эффективное сечение, E_i — энергия активации в этой группе центров.

Если уравнение (14) применить к случаю, когда поверхность металла однородна, т. е. энергия активации E_i и эффективное сечение σ_i для всех групп центров равны между собой, т. е.

$$E_1 = E_2 = \ldots = E_i = \ldots = E_m \text{ и } \sigma_1 = \sigma_2 = \ldots = \sigma_i = \ldots = \sigma_m,$$

тогда последнее уравнение обращается в уравнение (12) для однородной поверхности.

С целью экспериментальной проверки вышеприведенных соотношений было проведено специальное исследование взаимодействия чистого кислорода с конденсированным молибденом при температурах, близких к комнатной, с использованием манометрического метода.

Ниже приводятся результаты этого исследования. Исходная поверхность чистого молибдена готовилась методом конденсации пара металла в вакууме на стекле. Для этого молибденовая проволока, содержащая 99,9% Mo, предварительно прокаливалась электрическим током при температуре несколько ниже начала интенсивного испарения — в условиях непрерывного откачивания системы до давления $\sim 10^{-7}$ *мм* рт. ст. Одно-

временно проводилось тщательное обезгаживание системы с прогревом стенок. Видим поверхность конденсированной пленки молибдена составляла ~200 $см^2$. Давлен измерялось как манометром Мак-Леода, так и при помощи теплового манометра, ра положенного непосредственно около сосуда с конденсированным молибденом. Пок зания последнего автоматически регистрировались самопишущим гальванометр (рис. 1).

Исходное количество кислорода бралось из расчета, чтобы после завершения все процесса окисления в системе оставалось определенное давление кислорода. Это обе печивало выполнение условия $A > N$ и давало возможность определить значение ко станты скорости K в уравнении (13а).

Результаты опытов по исследованию молибдена при температуре 20° в интервале давлений кислорода от $2{,}6\cdot10^{-2}$ до $4\cdot10^{-2}$ *мм* рт. ст. и те пературе 76° С и давлениях кислоро 0,1—0,2 *мм* рт ст. приведены на рис.

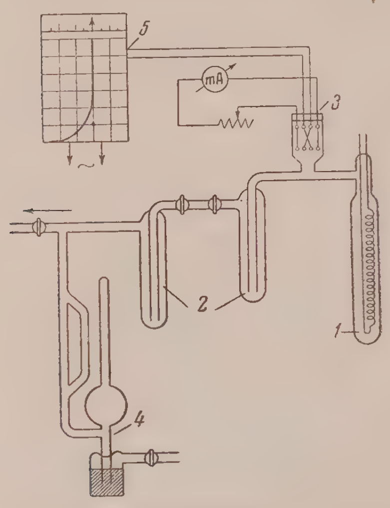


Рис. 1. Схема установки: *1* — прибор для распыления; *2* — ловушки; *3* — тепловой манометр; *4* — манометр Мак-Леода; *5* — самопишущий гальванометр

Представляло интерес выяснить, какой мере результаты, приведенн на рис. 2, удовлетворяют закономе ностям, вытекающим из представлений непосредственном взаимодействии ки лорода с поверхностью металла, а име но, соответствуют уравнениям (8а) (13а). Для этого данные предста лены в соответствующих координата На рис. 3 представлены данные рис. для 20° как в координатах $\lg \frac{P_t}{P_t - P_\infty}$ - время, так и в координата $\lg\frac{(A-n)\,N}{(N-n)\,A}$ —время (пунктирная прямая) Здесь P_t—давление кислорода в текущи момент времени, P_∞ давление кисл рода в момент достижения предела оки ления, A — исходное количество кисл рода в газовой фазе, N — количест поглощенного кислорода, соответству щее установлению предела окисления данном опыте, т. е. количество, погл щенное к 25-й минуте, n — количество поглощенного кислорода в тек щий момент времени. Данные исследования при 76°С в соответствующ координатах приведены на рис. 4.

Как видно из рисунков, представленные в указанных координат экспериментальные данные удовлетворительно укладываются на прямуі что свидетельствует о применимости выведенных уравнений для данно случая. Это обстоятельство дает возможность определить константы ск рости процесса взаимодействия кислорода с поверхностью молибдена тангенса угла наклона прямых рис. 3 и 4 [согласно уравнениям (8а) (13а)].

Полученные значения констант скорости соответствуют для 20°С $P_{O_2} = 2{,}6\cdot10^{-2}$ *мм* рт. ст. $K = 3{,}8\cdot10^{-3}$ сек.$^{-1}$ и для 76°С и $P_{O_2} = 0{,}1$ м рт. ст., $K = 5{,}3\cdot10^{-4}$ сек.$^{-1}$.

По данным для значений констант скорости можно оценить и значен величин энергии активации. Для этого необходимо в уравнение (10) по ставить значение входящих в него постоянных величин. Для молибде значение σ можно оценить, основываясь на кристаллохимических данны величиной $\sigma \approx 1\cdot10^{-15}$ $см^2$. Тогда уравнение (10) будет иметь вид:

$$K = 6\cdot10^6 \frac{P}{\sqrt{T}} e^{-E/RT}, \quad (1$$

е K — константа скорости в сек.$^{-1}$, P — давление в *мм* рт. ст., T — температура в °К, E — энергия активации в *кал/моль*, R — газовая постоянная.

На основании полученных величин констант скорости при помощи следнего уравнения были оценены соответствующие величины энергии тивации. Последние оказались равными для процесса взаимодействия

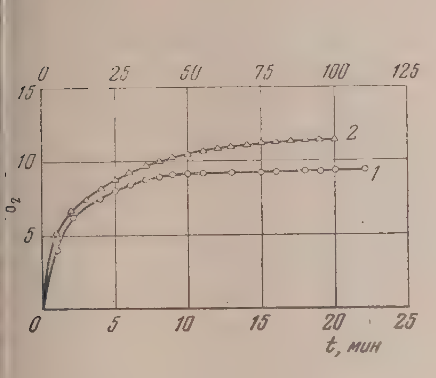


Рис. 2

Рис. 3

іс. 2. Кинетика взаимодействия O_2 с Mo: *1* — 20° С, P_{O_2} от $4 \cdot 10^{-2}$ до $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ *мм* . ст.; *2*—76° С P_{O_2} от 0,2 до 0,1 *мм* рт. ст. Время: для 76° С — верхние цифры, для 20° С — нижние цифры

іс. 3. Данные рис. 2 для 20° С в координатах $\lg \dfrac{P_t}{P_t - P_\infty}$ — время (верхняя прямая) и в координатах $\lg \dfrac{(A-n)N}{(N-n)A}$ — время (нижняя прямая)

ислорода с поверхностью молибдена при 20° С и $P_{O_2} = 2{,}6 \cdot 10^{-2}$ *мм* г. ст. $E \approx 8{,}7$ *ккал/моль* и при 76° С и $P_{O_2} = 0{,}1$ *мм* рт. ст. $E = 12{,}5$ *ккал/моль*.

Интересно отметить, что скорость поглощения кислорода при температуре 20° С больше, чем при 76° С. Это указывает на то, что процесс взаимодействия кислорода с молибденом при 0 и 76° С происходит по несколько разным механизмам.

Отмеченное обстоятельство заставляет осторожностью осуществлять расчеты энергии активации по данным достаточно далеко отстоящих температур. В нашем исследовании изменение механизма выявляется в кажущемся качественном нарушении законов химической кинетики; в других же случаях, не обнаруживаясь качественно, это изменение механизма обусловливает ошибку в вычисляемой энергии активации.

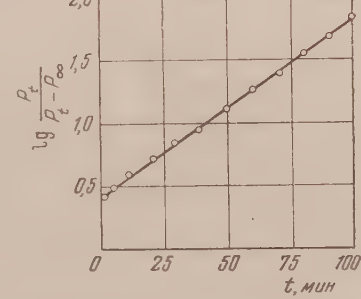


Рис. 4. Данные рис. 2 для 76° С в координатах $\lg \dfrac{P_t}{P_t - P_\infty}$ — время

Более подробно вопрос о кажущихся противоречиях в данных об энергиях активации процессов в твердых телах был рассмотрен В. И. Архаровым [1].

Тот факт, что в нашем случае значение константы скорости для 20° С оказалось выше, чем для 76° С, указывает на то, что в исследованиях при различных температурах обнаруживаются разные стадии процесса взаи-

модействия кислорода с поверхностью молибдена, связанные с разным значениями энергии активации. Так, в опыте при 20° С, по-видимому проявляется взаимодействие кислорода лишь с наиболее активными по верхностными атомами, в то время как при 76° С взаимодействие распро страняется на менее активные атомы. В качестве таковых можно ра сматривать и атомы, расположенные в следующей нижележащей плоско сти кристаллической решетки металла. Из рассмотрения расположени центральных атомов в объемноцентрированной решетке молибдена видн что они также способны к непосредственному взаимодействию с кисло родом. Однако совершенно очевидно, что взаимодействие с этими частичн экранированными атомами связано с необходимостью более высокой энер гии активации. В пользу этого предположения говорят и вычисленные знач ния энергий активации. Так, для 20° С энергия активации оказалась ра ной ~8,7 *ккал/моль*, для 76° С она равна ~12,5 *ккал/моль*.

Возможно, что различия в значениях энергии активации обусловлен тем, что при более высоких температурах протекает процесс присоедин ния не только первого атома кислорода, а и последующих, приводящи к формированию стехиометрически насыщенного окисла, наприме MoO_2 или MoO_3.

Представляет интерес сопоставить результаты настоящего исследов ния с данными других авторов [2—6] по взаимодействию кислорода конденсированными пленками металлов. Согласно исследованиям Райд ла, Трепнелла и Лэниона [4, 5], данные, характеризующие взаимодейств кислорода с вольфрамом и молибденом при низких температурах, удовле ворительно укладываются на прямую линию, если представить их в коо динатах $\lg P$ — время. Экспериментальные данные [4, 5], получены в усл виях, когда в газовой фазе исходное количество кислорода гораздо мен ше, чем может прореагировать с поверхностью металла, т. е. относитс к случаю, когда $A<N$ и даже $A \ll N$.

Данные [4] по взаимодействию кислорода с вольфрамом для каждо порции удовлетворительно согласуются с полученным уравнением (13в Некоторое отклонение от прямолинейности для данных, полученных [5], вероятно, связано с тем, что не полностью выполняется услови $A \ll N$, а также, вероятно, и с тем, что в этих условиях могут иметь мест два процесса — быстрое и медленное поглощение кислорода.

Автор выражает глубокую признательность К. М. Горбуновой за по стоянный интерес к работе, обсуждение результатов и просмотр рукопис

Выводы

1. Подвергнут теоретическому рассмотрению процесс взаимодейств газов с поверхностью твердых тел с учетом диффузии компонентов в фа поверхностного соединения. Выведены кинетические уравнения для пр цессов при повышенных температурах и низких давлениях, а также дл первичной стадии поверхностного взаимодействия газа с металлом. По леднее уравнение при применении его к процессам, ограниченным пред лом, позволяет оценить энергию активации по данным для одной темп ратуры.

2. При помощи манометрического метода изучен процесс окислен молибдена при 20 и 76° С, полученного конденсацией пара металла вакууме.

3. Показано, что кинетические данные по окислению молибдена удо летворительно описываются выведенными для этого случая уравнениям

4. Определены константы скорости первичной стадии окисления м либдена, на основании которых оценены значения энергии активац величинами порядка $E \approx 8{,}7$ *ккал/моль* для 20° С и $E \approx 12{,}5$ *ккал/мо* для 76° С.

5. Различия в значениях энергии активации, выявляемые в процес-х, проводимых при разных условиях (температур и давлений кислорода), ссмотрены на основе предположения о разном характере взаимодей-вия молекул газа с самыми поверхностными атомами кристаллической шетки и с атомами, расположенными несколько глубже, однако также ступными для непосредственного взаимодействия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
29.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. В. И. Архаров, Труды Института физики металлов, Уральского филиала АН СССР, вып. 16, 40, 1955.
. B. M. W. Trapnell, Chemisorption, London, Butterworth's Scientific Publications, 1955.
. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., 218, 566, 1953.
. E. K. Rideal, F. R. S. a. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., 205, 409, 1951.
. M. A. H. Lanyon a. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., 227, 387, 1955.
. T. B. Grimley a. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., 234, 405, 1956.

)N THE KINETICS OF THE INTERACTION BETWEEN GASES AND METALLIC SURFACES

V. A. Arslambekov (Moscow)

Summary

In the present study an attempt has been made to describe the interaction between es and the surface of a solid body on the basis of the collision theory allowing for the lenishment of the active surface "centers" through atomic diffusion. Kinetic equations ived in the light of these conceptions describe the process for the cases: (a) high tem-atures and low gas pressures (linear relationship), (b) initial reaction of the gases and metal both at constant pressures as well as at constant volumes. The equations per-ting evaluation of the activation energy from data for a single temperature are in sfactory agreement with experimental data on the oxidation of molybdenum ob-ned with the aid of a manometric method, as well as with the experimental data of er authors.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ

I. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ВАКУУМЕ И В КИСЛОРОДЕ

А. Т. Вартанян и И. А. Карпович

Ранее одним из нас [1] было показано, что твердые слои фталоциа нинов обладают заметной электропроводностью, возрастающей при по вышении температуры по экспоненциальному закону. Из этого и неко торых других свойств было сделано заключение, что фталоцианины явля ются электронными полупроводниками. Аналогичный результат незави симо был получен Эли [2] на основании исследования электропроводност порошков фталоцианина (без металла) и фталоцианина меди.

В упомянутых работах для термической энергии активации ε были получен сильно расходящиеся значения: 0,87 [1] и 2,4 [2] eV для фталоцианина и 1,3 [1] 2, 17 [2] eV для фталоцианина меди. Это расхождение было обусловлено, по-видимому сильным влиянием фактора упаковки на электропроводность органических порошко [3], так как позже для порошка фталоцианина, подвергнутого давлению 80 *кг/см* Эли с сотрудниками [4] получили $\varepsilon \sim 0{,}95$ eV, согласующееся с результатом ра боты [1].

В работах Эли предполагалось, что электропроводность является собственной. Учи тывая согласие результатов, полученных в работах [1] и [4], можно было думать, чт термическая энергия активации фталоцианина, характеризующая ширину запреще ной зоны, составляет $\sim 0{,}9$ eV. Однако, использовав высокочастотный метод изме рения электропроводности, позволяющий исключить влияние переходных сопротивле ний, Эли и Парфит [5] нашли для фталоцианина $\varepsilon = 1{,}5$ eV. Полученные ранее низкі значения авторы приписывают примесной проводимости, связанной с присутствием сл дов металла. Остается неясным, почему при использовании высокочастотной методик было получено более высокое значение ε, чем при использовании обычного метод Возможно, что в исследовании Эли и Парфита существенное значение имело помещени образцов в высокий вакуум.

Одним из нас [1] уже было установлено, что электропроводность слоев металличе ских комплексов фталоцианина значительно увеличивается в присутствии кислород и при этом уменьшается энергия активации. Более слабое влияние кислород оказыва на слои фталоцианина. В работе [1] не удалось, однако, получить доказательств соб ственного характера проводимости фталоцианинов в вакууме и поэтому нельзя был установить характер повышенной электропроводности в присутствии кислорода.

Таким образом в настоящее время еще нет достаточной ясности, как в вопрос о собственной проводимости фталоцианинов (особенно металлических комплексов), та и в вопросе о влиянии кислорода на их электропроводность.

Слои фталоцианинов обладают также фотопроводимостью. Этот факт был установ лен одним из нас еще в 1947 г., о чем упоминается в статье А. А. Красновского [6 Вследствие малой чувствительности использованной тогда измерительной схемы на блюдаемые эффекты были сравнительно невелики, и поэтому возникли некоторые сом нений: не обязано ли увеличение проводимости при освещении тепловому действию све та [1]. Последующее изучение показало, однако, что фотопроводимость, действительно имеет место. О фотопроводимости фталоцианина меди на воздухе сообщил также Мейе [7]. Детально фотопроводимость фталоцианинов до сих пор не исследовалась. Фото э. д. с. в слоях фталоцианинов исследовали методом конденсатора Е. К. Пуцейко А. Н. Теренин [8, 9].

В последнее время нами было предпринято более детальное исследо вание электропроводности и фотопроводимости слоев фталоцианина его некоторых металлических комплексов в вакууме и в атмосфере кис лорода. Предварительное сообщение о полученных результатах был опубликовано ранее [10]. В данной статье эти результаты рассматриваютс более подробно.

Экспериментальная часть

Установка, на которой производилось исследование электропроводности и фотопроводимости, была описана ранее [11]. Слои фталоцианинов, толщиной от 0,1 μ («тонкие» слои) до нескольких микрон («толстые» слои), наносились возгонкой красителя в вакууме на поверхность кварцевого «пальца», имевшего платиновые электроды, разделенные зазором в 1 *мм*. Для этого некоторое количество красителя помещалось в боковой отросток стеклянной рубашки, соединенной с вакуумной системой. Затем в рубашку вставлялся кварцевый «палец», и производилось тщательное обезгаживание порошка при температуре около 250° С в условиях вакуума (10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст.). Краситель, после многократной возгонки в вакууме, осаждался на кварцевый «палец». Поворотом «пальца» слой устанавливался против окошка, через которое производилось освещение. Этот способ обладает тем преимуществом, что слои после их нанесения возгонкой не выносятся на воздух. Слои перед измерениями, как правило, подвергались дополнительному обезгаживанию Для этого в «палец» наливалось масло и нагревалось до 200° С электрическим кипятильником. Температуру слоя можно было менять в интервале от +200° до —100° посредством налитых в «палец» воды, спирта или масла.

Источником света служила вольфрамовая лампа накаливания с прямой нитью мощностью 100 W. Для получения монохроматического пучка света применялся зеркальный монохроматор ИСП-17А со стеклянной оптикой. Распределение энергии по длинам волн определялось термостолбиком. Интенсивность света изменялась при помощи зачерненных металлических сеток или нейтральных стеклянных фильтров.

Токи порядка 10^{-13} А измерялись при помощи усилителя постоянного тока, имевшего входное сопротивление 10^{10}—$10^{11}\Omega$. Токи больше 10^{-9} А измерялись зеркальным гальванометром.

Кислород был получен разложением марганцовокислого калия и сушился над пятиокисью фосфора.

Исследовались фталоцианин без металла (Фт.) и фталоцианины меди (Фт — Cu), цинка (Фт — Zn) и магния (Фт — Mg).

Электропроводность. Слои Фт, Фт — Cu и Фт — Zn, полученные возгонкой в вакууме и подвергнутые дополнительному обезгаживанию при 200°, обладают при комнатной температуре неизмеримо малой электропроводностью ($\sigma < 10^{-15}\ \Omega^{-1}$). Зависимость электропроводности таких слоев от температуры в интервале примерно от 60 до 160° С показана на рис. 1 (прямые *1*—*3*). Изменение электропроводности с температурой может быть описано соотношением $\sigma = \sigma_0 \exp(-\varepsilon/2kT)$. Величина ε для Фт и Фт — Cu составляет $1{,}7 \pm 0{,}1$ eV и для Фт — Zn $1{,}8 \pm 0{,}1$ eV. Полученные термические энергии активации близки к оптическим энергиям активации. Несколько бо́льшие значения термической энергии активации по сравнению с оптической (примерно на 0,1—0,2 eV) следует объяснить влиянием переходных сопротивлений на границах между микрокристалликами, о наличии которых свидетельствуют также некоторые результаты исследования фотопроводимости. Можно, таким образом, принять, что электропроводность тщательно обезгаженных слоев Фт, Фт — Cu и Фт — Zn собственная. Ориентировочные подсчеты с применением экстраполяции дают для удельной проводимости этих фталоцианинов при комнатной температуре значения порядка 10^{-12}—$10^{-13}\Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$.

Слои Фт — Mg в тех же условиях обладали почти в 1000 раз большей проводимостью. Для энергии активации были получены значения около 1,2 eV (рис. 1, *4*). Как будет показано в следующей статье, это значение меньше значения оптической энергии активации. Принимая также во внимание исключительно высокую чувствительность Фт — Mg к кислороду [1], мы склонны думать, что в условиях наших опытов проводимость слоев Фт — Mg была примесной.

В присутствии кислорода электропроводность слоев Фт — Cu, Фт—Zn и Фт — Mg растет. Чувствительность слоев Фт — Mg к кислороду настолько велика, что достаточно его присутствия в 0,1 *мм* рт. ст., чтобы обнаружить значительное увеличение электропроводности. Время, необходимое для достижения стационарного состояния, зависит от температуры, при которой слой выдерживается в кислороде. При комнатной температуре оно составляет несколько десятков часов, а при 150—200° — всего лишь 1—2 часа.

При комнатной температуре электропроводность слоев, обработанных в кислороде при 150—200°, примерно в 10^4—10^5 раз больше, чем в вакууме. С повышением температуры она возрастает по закону $\sigma=\sigma_1 \exp(-\varepsilon_1/2kT)$, но величина ε_1 оказывается значительно меньше величины ε, полученной в условиях вакуума. Значения ε_1, для слоев Фт — Cu, Фт — Zn и Фт — Mg, обработанных в кислороде при давлении 450 *мм* рт. ст., были 1,0; 0,73 и 0,53 eV соответственно. Величина ε_1 зависит от давления кислорода (рис. 1, *а*, *б* и *в*). Например, при 100, 200 и 450 *мм* рт. ст.

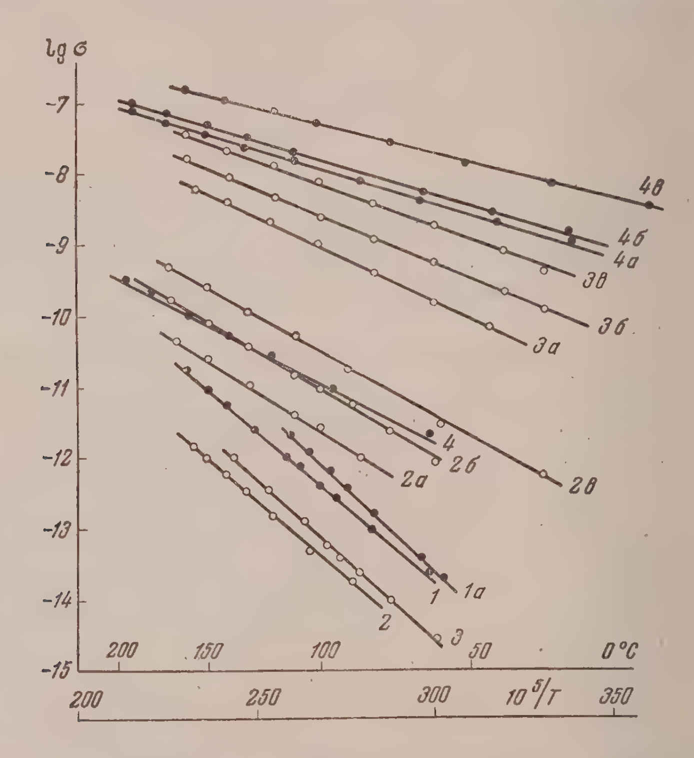


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности фталоцианинов: *1*, *2*, *3*, *4* — соответственно Фт, Фт—Cu, Фт — Zn и Фт — Mg в вакууме; *1а* — Фт в кислороде при давлении 450 *мм* рт. ст., *2а*, *2б*, *2в*—Фт—Cu в кислороде при давлениях 20, 100 и 450 *мм* рт. ст. соответственно; *3а*, *3б*, *3в* —Фт—Zn в кислороде при давлениях 100, 200 и 450 *мм* рт. ст. соответственно; *4а*, *4б*, *4в* — Фт—Mg в кислороде при давлениях 0,1; 5 и 450 *мм* рт. ст. соответственно

энергия активации Фт — Zn составляет 0,98; 0,83 и 0,73 eV соответственно.

Сильное влияние кислорода на электропроводность комплексов фталоцианина, несомненно, обусловлено взаимодействием кислорода с атомами металла, входящими в комплекс, так как обработка слоев Фт в кислороде хотя и вызывает увеличение электропроводности, однако сравнительно небольшое (рис. 1, *1* и *1а*). К тому же энергия активации Фт в кислороде несколько больше, чем в условиях вакуума. Наблюдавшаяся нами максимальная разница составляет 0,2 eV.

Откачка кислорода при комнатной температуре очень слабо сказывается на электропроводности комплексов. Прогрев слоев в вакууме при 200° в течение 2—3 час. уменьшает электропроводность на 1—2 порядка, но величина ε_1 увеличивается незначительно. Для полного удаления кис-

лорода (если оно вообще возможно) требуется, по-видимому, длительное обезгаживание слоев при более высокой температуре.

Поведение комплексов фталоцианина в кислороде свидетельствует о появлении примесной проводимости *. Зависимость от давления кислорода величины ε_1, характеризующей энергию ионизации примесей, представляет собой концентрационный эффект влияния примесей, хорошо известный для неорганических полупроводников. Этим эффектом объясняется и описанное ранее [1] уменьшение энергии активации Фт — Cu и Фт — Mg в кислороде, поскольку электропроводность слоев, полученных натиранием, даже в условиях вакуума была примесной. Рост энергии активации Фт в кислороде следует приписать росту энергетических барьеров на границах между микрокристалликами.

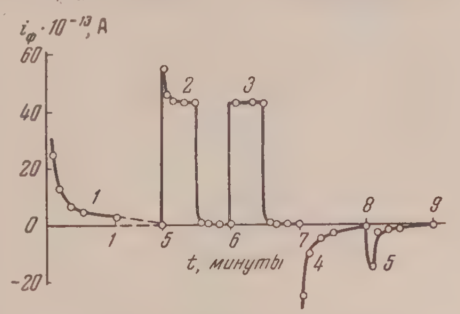


Рис. 2. *1* — изменение темнового тока во времени при постоянно приложенном напряжении; *2* — установление стационарного фототока при первом освещении; *3* — то же при повторном освещении; *4* — ток в замкнутой цепи после выключения напряжения; *5* — то же при освещении

Фотопроводимость. Освещение видимым светом тщательно обезгаженных слоев фталоцианинов, обладающих, как было показано выше, высокими изолирующими свойствами, вызывает значительное увеличение проводимости. Для области максимального поглощения отношение $\Delta\sigma_ф/\sigma$, где $\Delta\sigma_ф$ —фотопроводимость и σ—темновая проводимость, было не меньше $10^2 - 10^3$ при монохроматическом освещении от лампы на 100 W. В этих условиях исследованные фталоцианины обладают примерно одинаковой фотоэлектрической чувствительностью.

В изолирующих слоях наблюдается образование объемных зарядов при прохождении как темнового тока (рис. 2, кривая *1*), так и фототока (кривая *2*). После завершения процесса образования объемного заряда фототок устанавливается и спадает практически безинерционно (кривая *3*). В замкнутой цепи, после выключения напряжения, возникает ток обратного направления, обусловленный полем объемного заряда (кривая *4*). Освещение способствует уничтожению объемного заряда (кривая *5*).

Кислород усиливает не только темновую проводимость, но и фотопроводимость. Фотопроводимость слоев металлических комплексов фталоцианина, обработанных в кислороде при давлении 450 *мм* рт. ст. и при температуре 150—200°, в несколько сот раз больше, чем до обработки. Но даже при такой обработке фотопроводимость Фт увеличивается всего лишь в несколько раз. Отношение $\Delta\sigma_ф/\sigma$ с увеличением содержания кислорода в слое быстро падает. В данной работе, как правило, исследовались слои с относительно небольшим содержанием кислорода, для которых фототок был в несколько раз больше темнового тока.

В слоях, содержащих кислород, объемный заряд обычно не образуется. Наблюдается заметное запаздывание в установлении стационарного фототока и его спадании после прекращения освещения. Для одного и того же слоя время установления стационарного фототока возрастает с уменьшением интенсивности освещения (рис. 3, кривые *1* и *2*). Спадание фототока после прекращения освещения подчиняется гиперболическому закону $1/i_t = 1/i_0 + at$, где i_0 — фототок в момент выключения света

* Сравнительно небольшой интервал температур, использованный в этих опытах, не позволил получить кривую $\lg\sigma = f\ (1/T)$, которая имела бы участки, характеризующие как примесную, так и собственную проводимость.

($t = 0$), i_t — фототок в момент времени t и a — постоянная (рис. 3, прямые 3 и 4).

Закон Ома выполняется только в полях до 1000 V/*см*; при больших напряженностях фототок растет быстрее, чем по закону Ома (рис. 4). Отклонение, по всей вероятности, обусловлено выделением джоулева тепла, оказывающего влияние преимущественно в местах соприкосновения микрокристалликов (переходные сопротивления).

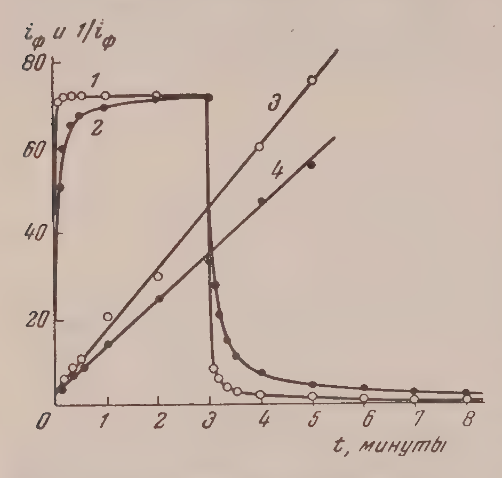


Рис. 3. Рост и спадание фототока для слоя Фт, содержащего кислород: *1* — фототок при освещенности, принятой за 100; *2* — то же при освещенности единицы; *3* — спадание фототока для кривой *1* в координатах $1/i_t$, t; *4* — то же для кривой *2*. Единицы измерения $1/i_t$ — произвольные

На рис. 5 показана для слоев Фт — Zn зависимость фототока $i_ф$ от интенсивности освещения L в условиях вакуума и в присутствии кислорода. Аналогичные кривые были получены и для других фталоцианинов. На рис. 6 показана зависимость $\lg i_ф$ от $\lg L$ для тщательно обезгаженных слоев и слоев с относительно большим содержанием кислорода. Из линейной зависимости между $\lg i_ф$ и $\lg L$ следует, что $i_ф = kL^n$. Для тщательно обезгаженных слоев n близко к единице (рис. 6, прямые *1*—*4*). По мере увеличения содержания кислорода в слое n уменьшается. Для комплексов фталоцианина наименьшее значение n близко к 0,5 (прямые *2a* — *4a*). Наименьшее значение n, полученное нами для Фт при давлении кислорда 450 *мм* рт. ст., было 0,68 (прямая *1a*). Для данного слоя n не зависит от длины волны и остается почти постоянным при изменении интенсивности освеще-

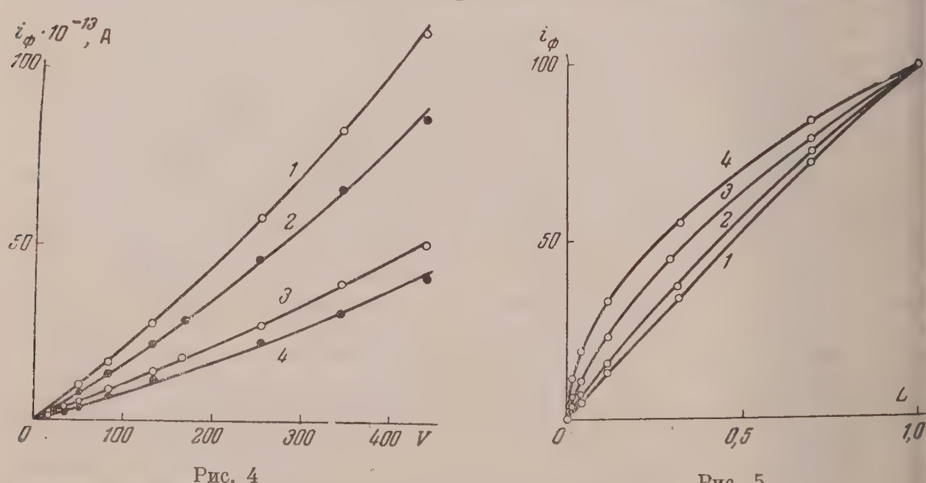


Рис. 4. Зависимость фототока от напряжения: *1* — Фт; *2* — Фт — Cu; *3* — Фт — Zn и *4* — Фт — Mg

Рис. 5. Зависимость фототока от интенсивности освещения для слоя Фт—Zn: *1* — тщательно обезгаженный слой; *2*, *3*, *4* — слои, обработанные в кислороде при давлении 60 *мм* рт. ст. и температуре 150°C в течение 10, 30 и 60 мин. соответственно. Единица измерения $i_ф$ и L произвольные

ия 1:1000. «Нелинейность» фотопроводимости слоев, содержащих ислород, по-видимому, обусловлена увеличением концентрации носителей фототока, приводящим к преобладанию процессов рекомбинации имолекулярного типа. Это согласуется с установленным выше гиперболическим законом спадания проводимости после выключения света.

Зависимость фототока от температуры для тщательно обезгаженных лоев подчиняется закону $i_ф = a\exp(-\varepsilon_ф/2kT)$ в интервале от 0 до 150° рис. 7 и 8). Для Фт, Фт — Cu, Фт — Zn и Фт — Mg были получены близие между собой значения $\varepsilon_ф$: 0,55; 0,5; 0,5 и 0,4±0,05 eV соответственно.)ни составляют примерно одну треть термических энергий активации ε. Величина энергии активации фотопроводимости не зависит от длины волны возбуждающего света, как это показано на рис. 8 для Фт. На рис. 9 (кривая *1*) показана для Фт зависимость фототока от температуры в интервале от —80 до 150°. Как видно из рисунка, при температурах ниже 0° наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости. Аналогичное

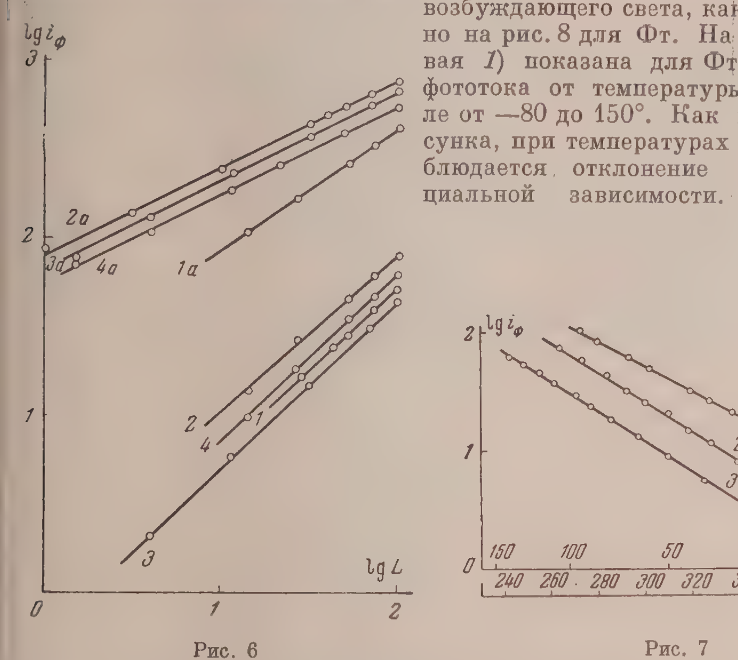


Рис. 6

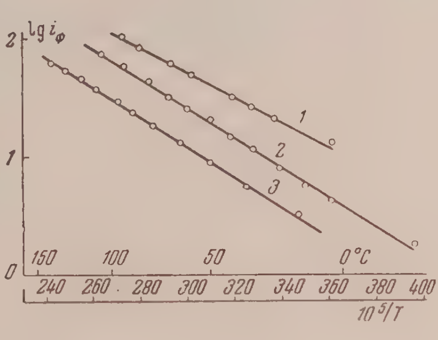


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость фототока от интенсивности освещения: *1, 2, 3, 4* — тщательно обезгаженные слои Фт, Фт — Cu, Фт — Zn и Фт — Mg соответственно; *1a, 2a, 3a* и *4a* — те же слои после обработки в кислороде при давлении 100 *мм* рт. ст. и температуре 150° С. Единицы измерения $i_ф$ и L — произвольные

Рис. 7. Температурная зависимость фототока для тщательно обезгаженных слоев *1* — Фт — Mg; *2*—Фт—Zn и *3*—Фт—Cu. Единицы измерения $i_ф$ — произвольные

отклонение наблюдалось и для других фталоцианинов. Причина его пока неясна. Кривая *2* на рис. 9 показывает зависимость фототока от температуры для слоя Фт, подвергнутого обработке в кислороде при давлении 450 *мм* рт. ст. и 180°. Общий характер зависимости фототока от температуры не меняется в результате обработки слоя, но величина $\varepsilon_ф$ для области от 0 до 150° оказывается большей, а именно 0,65 eV. Рост $\varepsilon_ф$ не является неожиданным, если принять во внимание, что и для темновой проводимости слоев Фт, содержащих кислород, ε больше, чем в условиях вакуума. Причина этого роста в обоих случаях одна и та же; рост энергии активации мы связываем со специфическим действием кислорода на переходные сопротивления.

При высоких температурах измерение температурной зависимости фотопроводимости комплексов фталоцианина, содержащих кислород, было осложнено большим ростом темновой проводимости и появлением

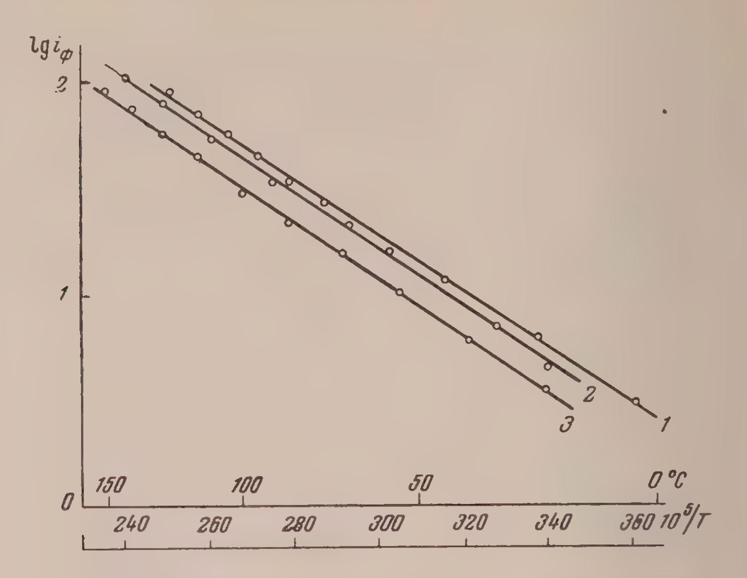


Рис. 8. Температурная зависимость фототока для тщательно обезгаженного слоя Фт: *1* — λ = 880 mμ; *2* — λ = 700 mμ и *3* — λ = 500 mμ. Единицы измерения $i_ф$ — произвольные

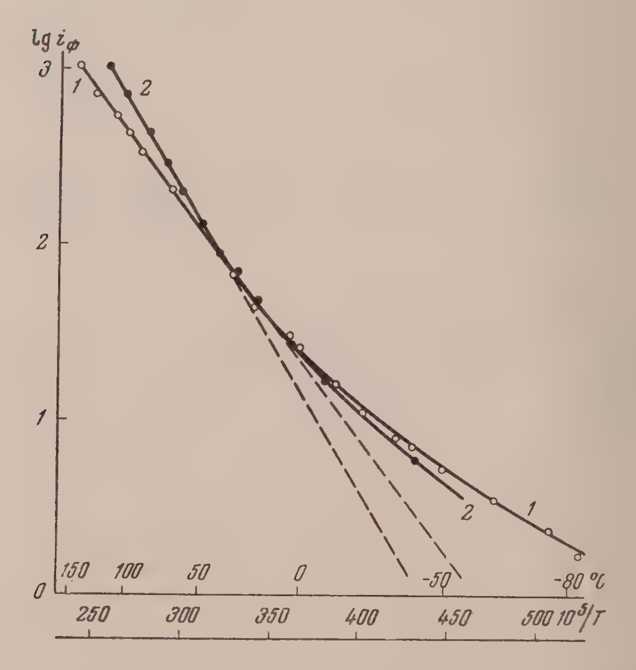


Рис. 9. Температурная зависимость фототока для слоя Фт: *1* — тщательно обезгаженный слой в вакууме; *2* — слой, обработанный в кислороде (P_{O_2} = 450 *мм*) в течение 30 мин. Единицы измерения $i_ф$ — произвольные

ачительной инерционности *. Вследствие этого зависимость фототока температуры для слоев комплексов фталоцианина могла быть исслевана лишь при температурах ниже комнатной. В области от +20 до 30° выполняется экспоненциальная зависимость. Энергия активации $\varepsilon_ф$ имерно такая же, как и в вакууме. При более низких температурах блюдается отклонение от экспоненциальной зависимости, аналогичное исанному выше.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы относительно схемы энергетических уровней фталоцианинов в твердом состоянии.

Если принять, что энергетические схемы, обычно используемые для рактовки электропроводности и фотопроводимости неорганических полупроводников, применимы и к органическим полупроводникам, то ширина запрещенной зоны, согласно измерениям температурной зависимости лектропроводности тщательно обезгаженных слоев, составляет около ,7 eV для Фт и Фт — Cu и 1,8 eV для Фт — Zn.

Чтобы объяснить примесную проводимость комплексов фталоцианина кислороде, следует допустить наличие в запрещенной зоне локальных ровней. Эти уровни возникают в результате присоединения кислорода металлу комплекса. Опытные данные о типе темновой проводимости талоцианинов отсутствуют. Однако, учитывая известные акцепторные войства кислорода, можно принять, что примесная проводимость комплексов фталоцианина дырочная. В пользу такого допущения свидетельствует тот факт, что фталоцианины на воздухе обнаруживают фотоэффект с ырочным типом проводимости, поскольку известно, что знак световых осителей тока обычно совпадает со знаком темновых. В таком случае еличина ε_1 определяет расстояние между примесными уровнями и верхей границей заполненной зоны. Для слоев Фт — Cu, Фт — Zn и Фт — Mg, бработанных в кислороде при давлении 450 *мм* рт. ст. и температуре 150—00°, это расстояние составляет 1,0; 0,73 и 0,53 eV соответственно.

Слои с ничтожно малой темновой проводимостью обнаруживают линейую зависимость фотопроводимости от интенсивности освещения. Это озможно при условии, если электроны, попавшие в свободную зону результате поглощения света, непосредственно не рекомбинируют с дырами заполненной зоны: сначала они закрепляются на уровнях прилиания, с которых вероятность перехода в свободную зону мала, и затем екомбинируют. Вероятность непосредственной рекомбинации электронов дырок не может быть большой еще и потому, что абсолютная величина отопроводимости изолирующих слоев невелика.

Учитывая значительное увеличение фотопроводимости слоев, содеращих кислород, мы приходим к выводу, что в таких слоях наряду с реомбинацией, происходящей по рассмотренной выше схеме и приводящей линейной зависимости фотопроводимости от интенсивности освещения, удет иметь место и непосредственная рекомбинация электронов свободой зоны с дырками, приводящая к «нелинейной» фотопроводимости. С величением содержания кислорода в слое процессы непосредственной имолекулярной рекомбинации становятся преобладающими, что проявляется в уменьшении показателя n, характеризующего «нелинейность» отопроводимости.

В настоящее время имеются достаточные основания полагать, что пологщение света в молекулярных кристаллах органических соединений опровождается образованием экситонов, способных мигрировать по криталлу. Теоретическое рассмотрение поведения экситонов в молекулярных ешетках было дано А. С. Давыдовым [12], однако автор не рассматривал

* Для Фт эти осложнения были невелики вследствие его малой чувствительности кислороду.

случаи исчезновения экситонов, сопровождающиеся образованием свободных зарядов. Наличие фотопроводимости у многих органических соединений в твердом состоянии, несомненно, указывает на то, что такого рода процессы имеют место. Как известно, распад экситонов с образованием свободных зарядов может происходить при столкновении экситонов с примесными центрами или при получении ими дополнительной энергии за счет теплового движения решетки.

Увеличение фоточувствительности слоев фталоцианинов, содержащих кислород, естественно связывать с созданием благоприятных условий для распада экситонов на примесных центрах. Электроны при этом могут закрепиться на примесных центрах (которые в данном случае являются акцепторами), а дырки становятся свободными и могут принимать участие в проводимости. Из рассмотренной картины следует, что должна преобладать дырочная фотопроводимость в согласии с определением знака световых носителей тока методом конденсатора [9]. Возможен также такой механизм, когда экситон отдает свою энергию электрону примеси. Такой механизм был использован В. П. Жузе и С. М. Рывкиным [13] для объяснения закономерностей фотопроводимости закиси меди.

Объяснение температурной зависимости фототока фталоцианинов встречает затруднения, так как отсутствуют сведения о температурной зависимости параметров, определяющих фототок (квантовый выход, подвижность и время жизни носителей тока).

Выводы

1. Слои фталоцианина без металла, а также фталоцианинов меди и цинка, полученные и тщательно обезгаженные в условиях вакуума, обладают собственной проводимостью с термической энергией активации 1,7—1,8 eV и удельной проводимостью порядка 10^{-12}—10^{-13} Ω^{-1} $см^{-1}$.

2. Поглощение кислорода слоями металлических комплексов фталоцианина вызывает появление примесной проводимости. Энергия активации примесной проводимости значительно меньше энергии активации собственной проводимости и зависит от количества поглощенного кислорода.

3. Свободные от кислорода слои фталоцианинов обладают почти безинерционной фотопроводимостью, линейно связанной с интенсивностью освещения и экспоненциально возрастающей при повышении температуры.

4. Фотопроводимость слоев, содержащих кислород, значительно больше, чем в условиях вакуума; она отличается также заметной инерционностью и нелинейной зависимостью от интенсивности освещения.

5. Некоторые результаты указывают на наличие переходных сопротивлений в слоях фталоцианинов, полученных возгонкой.

6. Полученные результаты могут быть качественно интерпретированы при помощи обычных энергетических схем, используемых для неорганических полупроводников, и представления об экситонах.

Поступила
20.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 22, 769, 1948.
2. D. D. Eley, Nature, 162, 819, 1948.
3. H. Akamatu, H. Inokuchi, Journ. Chem. Phys., 18, 810, 1950.
4. D. D. Eley, G. D. Parfitt, M. J. Perry, D. H. Taysum, Trans. Farad. Soc., 49, 79, 1953.
5. D. D. Eley, G. D. Parfitt, Trans. Farad. Soc., 51, 1529, 1955.
6. А. А. Красновский, Изв. АН СССР, сер. биол. 377, 1947.
7. H. Meier, Zs. Elektrochem., 58, 860, 1954.
8. Е. К. Пуцейко, ДАН, 39, 471, 1948.
9. Е. К. Пуцейко, и А. Н. Теренин, Журн. физ. химии, 30, 1019, 1956.
10. А. Т. Вартанян и И. А. Карпович, ДАН, 111, 561, 1956.
11. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 20, 1065, 1946.
12. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Изд-во АН УССР, Киев, 1951.
13. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, Сборник, посвященный семидесятилетию академика А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, М, 1950, стр. 216.

THE SEMICONDUCTOR PROPERTIES OF PHTHALOCYANINES

I. THE ELECTRO- AND PHOTOCONDUCTIVITIES OF PHTHALOCYANINES IN VACUUM AND IN OXYGEN

A. T. Vartanyan* and *I. A. Karpovich

Summary

Layers of metal-less and copper and zinc phthalocyanines prepared and carefully ıssed under vacuum conditions possess a primary conductivity with a themal activa- ı energy of 1.7 — 1.8 eV and a specific conductivity of the order of 10^{-12} — ^{13} Ω^{-1} cm^{-1}.

The absorption of oxygen by the metallic complex layers causes the appearance of allochromatic conductivity. The activation energy of the latter is considerably below primary conductivity and depends upon the quantity of oxygen absorbed.

Oxygen free phthalocyanine layers possess a nearly inertialess photoconductivity, ıarly related to the intensity of the illumination and exponentially increasing with temperature.

The photoconductivity of oxygen containing layers is much greater than those in uum. It is also characterized by a marked inertia and a non-linear dependence ın the illumination intensity.

Some of the results point out to the existence of transition resistances in the layers phthalocyanines obtained by sublimation.

The findings may be qualitatively explained in terms of the ordinary energy schemes inorganic conductors and of the exciton concept.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕДИ

С. В. Горбачев и Н. И. Гусев

Методика измерения поляризационных кривых была предложе Лебланом [1], который оценил важность измерений зависимости силы то от потенциала электрода, исследовавшейся рядом его предшественнико Этот метод принадлежит к числу наиболее важных методов электрохим и применение его имело большое значение для развития этой облас науки. Однако методика соответствующих измерений обычно описывает в монографиях очень кратко, в самых общих чертах, тогда как некотор варианты и детали этой методики существенно влияют на результаты и мерений. Так, например, в книгах Н. А. Изгарышева и С. В. Горбаче [2], Глесстона [3] излагаются основные принципы методики. В книг Оствальд—Лютер [4], Кортюма и Бокриса [5] излагаются только некотор частные вопросы, относящиеся к методике поляризационных измерени В многочисленных оригинальных статьях описываются аппаратура методика, применявшиеся данным автором в данном исследовании. П этом остается неясным, насколько допустимо некоторое модифицирован методики и к чему оно может повести. Попытки некоторых авторов (с например, [6]) восполнить недостаточную освещенность вопросов мет дики применением упрощенных, схематических подсчетов приводят результатам, противоречащим опытным данным и лишенным серьезно значения.

В настоящей работе проведены измерения с целью выяснения трех вопросов:

1) Как влияет форма электрода при неизменной поверхности его на величи анодной поляризации при прочих равных условиях (постоянной плотности тока температуре).

2) Как влияет величина поверхности электрода при одинаковой форме его величину анодной поляризации при прочих равных условиях (постоянной плотнос тока и температуре).

3) Характер и масштаб этого влияния в случае концентрационной и химическ поляризации.

Экспериментальная часть

Все измерения проведены при 20° С в двух электролитах: 0,05 *М* $CuSO_4 \cdot 5H$ и 0,05*М* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 4*М* H_2SO_4. Изучался анодный процесс. После каждого опы раствор обновлялся. Анод во всех опытах изготовлялся из электролитической ме которая предварительно омеднялась в электролите 0,75*М* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 0,5 H_2SO_4 + 50 *мл/л* C_2H_5OH при плотности тока 20 mA/*см*^{2} в течение 20 мин.

Результаты измерений. На рис. 1 представлены поляризацион кривые, снятые при помощи анода в форме вертикальной проволочки в растворе 0,05 $CuSO_2 \cdot 5H_2O$ при 20° С. Как видно из рисунка, с увеличением длины анода потенци поляризации сильно возрастает.

На рис. 2 даны поляризационные кривые, снятые при помощи анода в форме р положенной горизонтально спирали, в том же растворе, при той же температуре. К видно из рис. 2, с увеличением числа витков потенциал поляризации сильно уме шается.

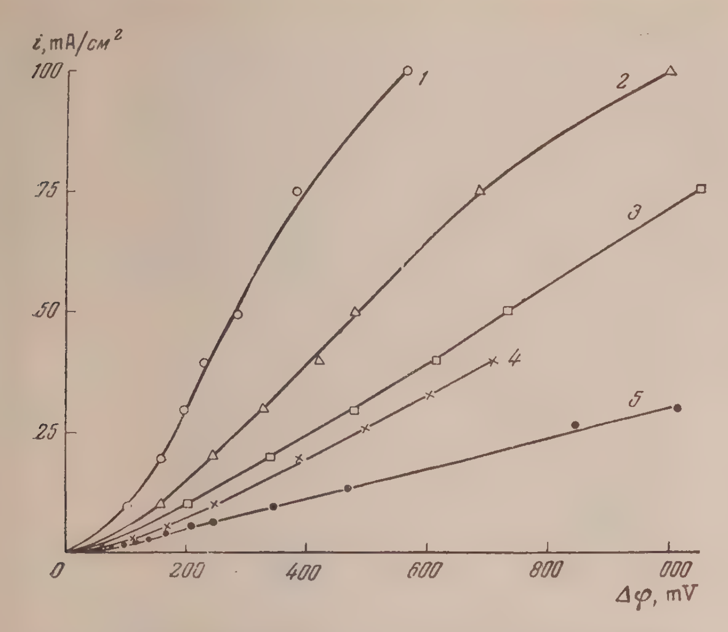


Рис. 1. Влияние на величину потенциала поляризации поверхности (длины) анода в форме, расположенной вертикально проволоки в растворе 0,05 *М* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 20°C : *1*—*2*; *2*—4; *3*—10; *4*—15 и *5*—30 *мм*

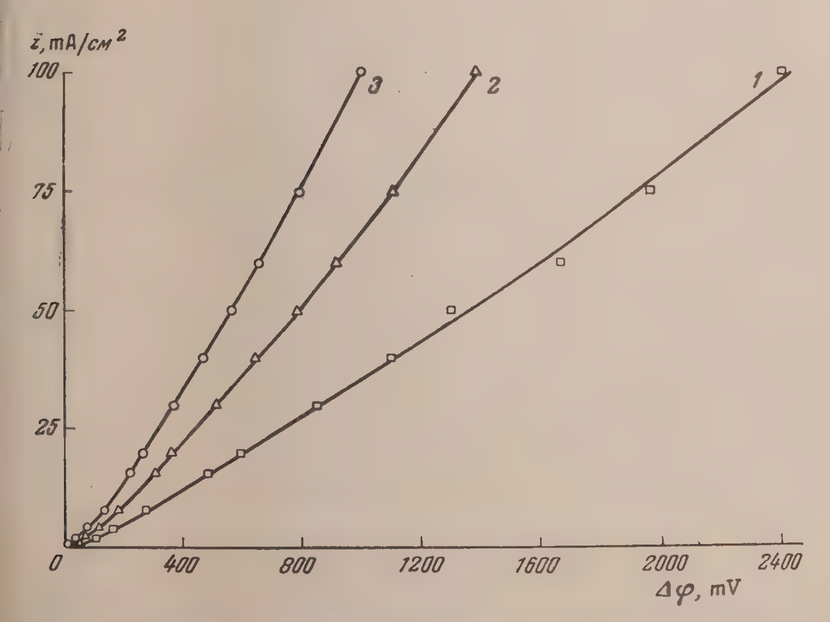


Рис. 2. Влияние на величину потенциала поляризации поверхности (числа витков) анода в форме расположенной горизонтально спирали, в растворе 0,05 *М* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, при 20°C: *1*—$n = 1$; *2* — $n = 2$; *3* — $n = 3$

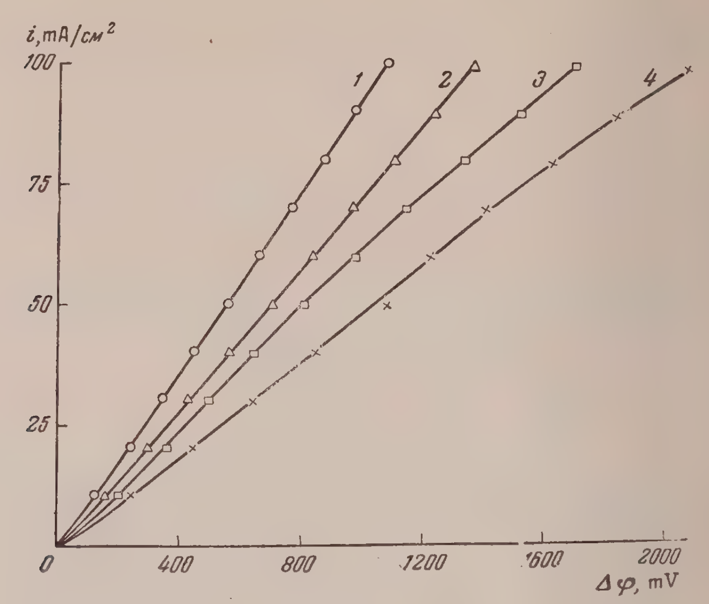


Рис. 3. Влияние на величину потенциала поляризации поверхности анода в форме расположенной вертикально квадратной пластинки, в растворе 0,05 *M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 20°C: *1* — 2; *2* — 1; *3* — 0,5 и *4* — 0,25 *см²*

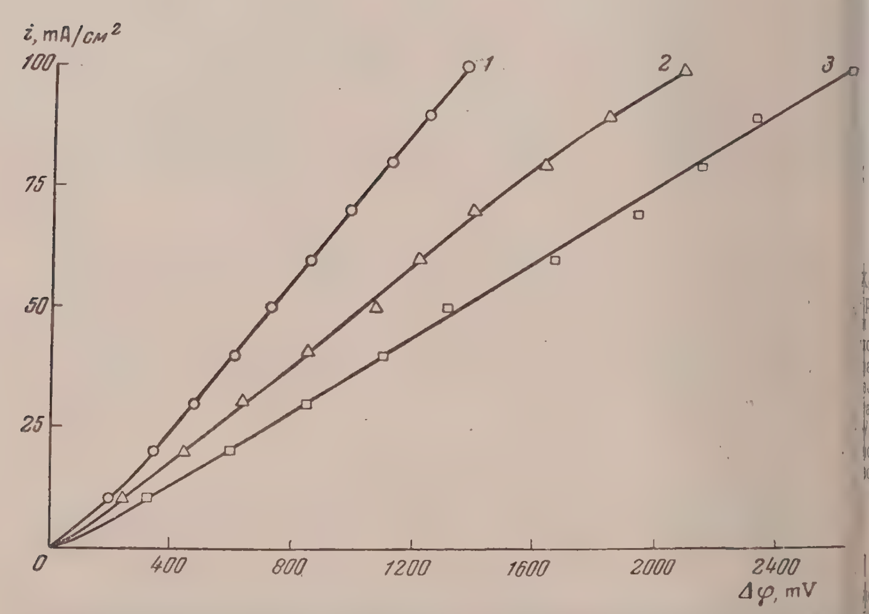


Рис. 4. Влияние на величину потенциала поляризации формы анода в растворе 0,05 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 20°C: *1* — вертикальная проволочка, $S = 0{,}25$ *см²*; *2* — вертикальная квадратная пластинка $S = 0{,}25$ *см²*; *3* — горизонтальна спираль, $S = 0{,}25$ *с*.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые, снятые при помощи анода [в] форме расположенной вертикально квадратной пластинки, в том же растворе, при [то]й же температуре. Как видно из рисунка, с увеличением поверхности квадратной [пл]астинки потенциал поляризации значительно уменьшается.

На рис. 4 сопоставлены поляризационные кривые, снятые при помощи анодов, [им]еющих одинаковую величину поверхности, но различную форму электрода. Как видно [из] рисунка, потенциал поляризации значительно изменяется с изменением формы [ан]ода. Потенциал поляризации меньше в случае вертикальной проволочки, больше [в] случае вертикальной квадратной пластинки, еще больше в случае горизонтальной [сп]ирали.

На рис. 5 представлена поляризационная кривая, снятая при помощи анодов раз[ли]чных форм в растворе 0,05 *M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4M$ H_2SO_4 при 20° С. Как видно из [ри]сунка, потенциал поляризации с изменением формы анода не изменяется. В пре[де]лах ошибки опыта все точки ложатся на одну кривую.

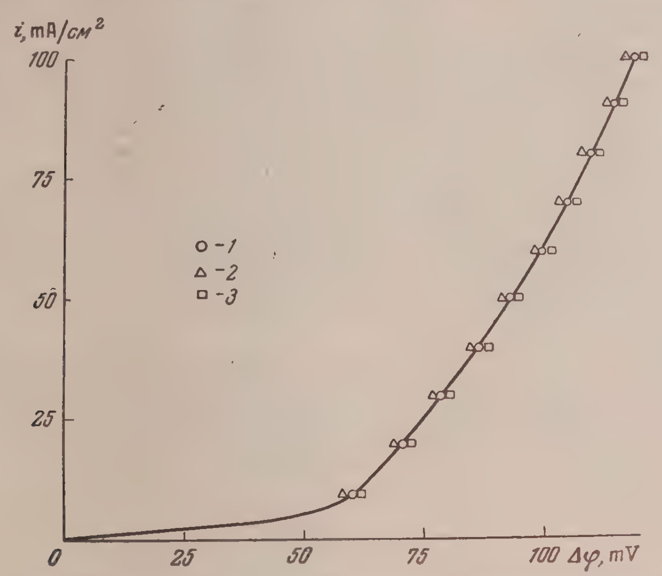


Рис. 5. Влияние на величину потенциала поляризации формы и поверхности анода в растворе 0,05 *M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4M$ H_2SO_4 при 20°С: *1* — вертикальная проволочка; *2* — вертикальная квадратная пластинка; *3* — горизонтальная спираль

А. Г. Атанасянц исследовал поляризацию при катодном восстановлении 0,1*M* [..]$_2CO_3$ при 20° С. В его измерениях положение носика ключа, ведущего к электроду [ср]авнения (нормальный каломельный полуэлемент), варьировалось в интервале 15 *мм* [и] определялось с точностью ±0,01 *мм*. Результаты измерений показали, что изменения [п]оложения носика ключа в пределах 0—2 *мм* оказывают несравненно меньшее влияние [н]а результаты измерений, чем размер и форма электрода. Особенно мало влияние по[л]ожения носика электролитического ключа при работе с электродом в форме горизон[т]альной спирали, расположенной в плоскости, перпендикулярной к линиям тока. [У]величение длины проволоки в плоской спирали ведет к значительным понижениям [п]оляризации. Напротив, при удлинении электрода в форме вертикальной проволоки [в]едет к возрастанию поляризации в условиях постоянства плотности тока.

Обсуждение результатов измерений

Указанные измерения показывают прежде всего, что влияние конвективных про[ц]ессов при концентрационной и при химической поляризации резко отлично. При хи[м]ической поляризации влияние конвекции весьма незначительно, и с некоторым при[б]лижением его можно считать ничтожным. Напротив, при лимитирующем значении [к]онцентрационной поляризации при неизменной плотности тока конвективные процес[сы] смещают поляризацию на сотни милливольт.

При сопоставлении трех типов электродов: вертикальный стержень, вертикаль[н]ая пластинка и горизонтальная спираль, как показывает рис. 4, наибольшая [п]оляризация наблюдается на горизонтальной спирали. На пластинке конвекция более

интенсивная, и поляризация оказывается пониженной. На стержне еще более интенсивная конвекция вызывает дальнейшее понижение поляризации.

Обращает на себя внимание противоположное влияние удлинения проволоки і случае расположения ее в форме вертикального стержня (рис. 1) и в форме плоскоі горизонтальной спирали (рис. 2). В первом случае удлинение проволоки ведет при постоянной плотности тока к повышению поляризации. Возникающий при анодном растворении медного электрода более концентрированный раствор $CuSO_4$, в результат нисходящего конвективного движения раствора вдоль поверхности электрода, облекает этот электрод как бы чехлом с повышенной концентрацией. Это и ведет к повышению анодной поляризации.

В случае электрода в виде горизонтальной плоской спирали (рис. 2) конвективны поток перемещает область повышенных концентраций $CuSO_4$ не вдоль поверхност электрода, а вниз от электрода в толщу раствора. Увеличение поверхности спирал при неизменной плотности тока означает возрастание силы тока и интенсивност растворения анода. Это повышение интенсивности растворения анода ускоряет конвективное движение жидкости. Последнее, в свою очередь, понижает величину поляризации.

Рассмотрение поведения электродов в виде вертикального стержня и горизонтальной спирали четко выявляет действие двух факторов в процессах конвекции. Движени жидкости само по себе равносильно перемешиванию и способствует понижению поляризации. С другой стороны, обволакивание электрода продуктами электролиза тормозит процесс и повышает поляризацию.

Представляет интерес изучение плоских электродов. Как видно на рис. 3, увеличение поверхности электрода при постоянной плотности тока ведет к понижению поляризации. Качественно это соответствует тому типу влияния, который отмечен для горизонтальной спирали. Однако масштаб смещения поляризации у электродов в вид пластинки существенно меньше, чем у горизонтальной спирали. Это различие в смещениях поляризации обусловлено тем, что конвекция у пластинчатых электродов н только способствует перемешиванию раствора, но и частично обволакивает электро продуктами электролиза. Однако значение фактора перемешивания остается преобладающим.

Изложенные наблюдения показывают, что конвективные процессы имеют существенное значение не только для больших электродов промышленного типа, но и дл процессов, протекающих в лабораторных приборах, применяемых в исследовательских работах. Без учета процессов конвекции истолкование результатов измерени методом поляризационных кривых может натолкнуться на существенные трудности так как масштаб влияния конвекции при концентрационном механизме поляризаци весьма значителен.

Выводы

1. При химической поляризации, имеющей место в процессе анодного растворени меди в сильно кислом растворе $CuSO_4$, форма и размер электрода не оказывают существенного влияния на величину поляризации.

2. При концентрационной поляризации, имеющей место в процессе анодного растворения меди в нейтральном растворе $CuSO_4$, форма и размер электрода оказываю большое влияние на величины поляризации, достигающие сотен милливольт.

3. В зависимости от формы электрода конвективные процессы могут как повышать так и понижать величину поляризации. На электродах в виде горизонтальной спирал конвекция действует аналогично перемешиванию, снижая поляризацию. На электродах в виде вертикальных стержней конвекция повышает поляризацию, так как поверхность электрода обволакивается концентрированным раствором продуктов электролиза.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
17.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Леблан, Учебник электрохимии, 1909.
2. Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохими Госхимиздат, М., 1950.
3. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, М., 1951.
4. Ostwald—Luther, Physiko-chemische Messungen, стр. 390.
5. G. Kortüm, J. O. M. Bockris, Textbook of Electrochemistry, Amsterdan 1951.
6. О. С. Ксенжек, Журн. физ. химии, 30, 2812, 1956.

IE EFFECT OF THE FORM AND THE SIZE OF THE ELECTRODE SURFACE ON THE POLARIZATION IN THE ANODIC DISSOLUTION OF COPPER

***S. V. Gorbachev* and *N. I. Gusev* (*Moscow*)**

Summary

In chemical polarization taking place on anodic dissolution of copper in strongly $CuSO_4$ solution the form and size of the electrode have no significant effect on the po-zation value.

In concentration polarization taking place on anodic dissolution of copper in neutral O_4 solutions the form and size of the electrode exert a considerable influence on the arization values which may attain a magnitude of hundreds of millivolts.

Depending upon the form of the electrode convection may either increase or de-ıse the polarization value. With electrodes in the form of horizontal spirals convec-ı has an effect similar to stirring, lowering the polarization. With electrodes in the n of vertical rods convection increases the polarization owing to the enveloping of the :trode surface with a concentrated solution of the electrolysis products.

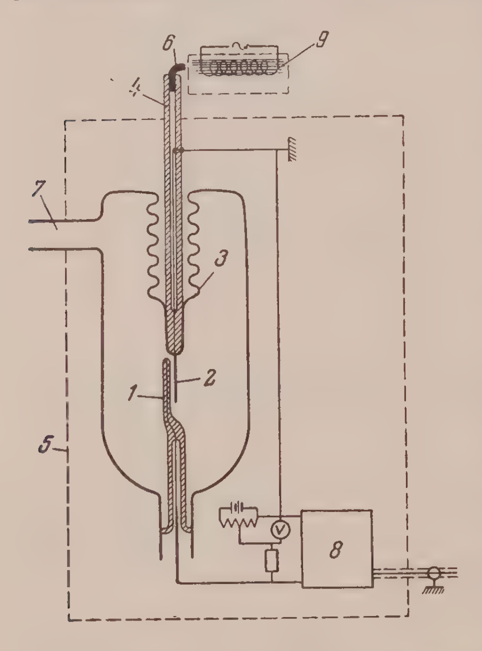
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОНТАКТНОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ КОНДЕНСАТОРНЫМ МЕТОДОМ

Р. Х. Бурштейн и Л. А. Ларин

В ряде случаев для исследования механизма образования поверхностных сое‌ нений и адсорбции газов на металлах применяются методы, основанные на изменен работы выхода электрона. Используемые для этой цели методы измерения конта ной разности потенциала имеют существенные недостатки, а именно, адсорбция га происходит как на изучаемом электроде, так и на электроде сравнения, что искаж результаты измерения. Поэтому при изучении влияния необратимо адсорбирован газов на контактную разность потенциалов методом сдвига характеристик диода эле род сравнения либо удаляется из пространства, в котором происходят измерен адсорбции [1], либо он очищается п каливанием в вакууме [2]. Для изме ния влияния как обратимо, так и обратимо адсорбированных газов контактную разность потенциалов настоящее время часто используют к денсаторный вибрационный метод [применяя прибор с двумя метал ческими электродами. При этом по гают, что адсорбцией газа на эле роде сравнения и изменением его рабо выхода можно пренебречь.



Однако в действительности при нение подобного метода может в р случаев привести к неправильным зультатам. Недостатком конденсатор го метода, в особенности при испо зовании его в вакууме, является так трудность устранения помех, появл щихся вследствие использования вибрации электрода электромагнитн устройств, находящихся вблизи от следуемых электродов.

Примененный нами прибор поз ляет в значительной мере избавит от описанных выше недостатков. Эле родом сравнения *1* (рисунок) служ платиновая пластина, опаянная со в сторон стеклом № 23. Толщина стекл ной оболочки 0,5 — 0,7 *мм*. Электро имели размер 1,5 × 1,5 *см*, расстоян между ними было равно 1—1,5 *мм*. Весь прибор сделан из молибденового стек к которому остекленный электрод припаивался при помощи переходного стек

Следует отметить, что остекленный электрод не портится при прогреве ток высокой частоты, и поэтому он не мешает прокаливанию и тщательному обезгажи нию исследуемого электрода.

Вибрация исследуемого электрода *2* осуществляется при помощи электромагн *9* и стеклянного сильфона *3*, соединенного внутренним спаем с трубкой *4*, что поз ляет помещать электромагнит на значительном расстоянии от электродов. Прибор мещается в ящик *5*, служащий экраном, а электромагнит — на верхней стенке ящика. В трубку *4* вставляется железный стерженек *6*, и его колебания в магнит поле вызывают вибрацию электрода. Такое устройство позволяет избавиться от пом связанных с применением электромагнита. При помощи отростка *7* прибор присое няется к вакуумной установке. Так как адсорбция большинства газов на стекле з чительно меньше, чем на металле, то можно ожидать, что применение остеклен электрода сравнения позволит получить более точные данные о влиянии адсорби ванных газов на работу выхода электрона из металла. Этот прибор был испробо

при измерении влияния адсорбированного кислорода и водорода на работу выхода электрона из никеля и германия. Были получены вполне воспроизводимые результаты.

Примененная нами схема усилителя 8 и измерительная схема не отличались от описанных в литературе.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
3.IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

Р. Х. Бурштейн, С. Д. Суровa и И. А. Зайденман, Журн. физ. химии, 24, 214, 1950.

Bosworth a. Ridcal, Proc. Roy. Soc., 162, 1, 1937.

Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, ГИТТЛ, М., 1949; J. C. P. Mignolet, Disc. Farad. Soc., 8, 105, 1950; N. Hackerman, Journ. Phys. Chem., 59, 900, 1955.

AN APPARATUS FOR MEASURING CONTACT POTENTIAL DIFFERENCES BY THE CONDENSER METHOD

***R. Kh. Burshtein* and *L. A. Larin* (*Moscow*)**

Summary

In the apparatus described the reference electrode *1* is a platinum plate sealed in glass (No.23). Vibration of the electrode *2* under investigation is accomplished with the aid of an electromagnet and the glass sylphon bellows *3* connected through an inner seal to the tube *4*.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЕ АЛЮМИНИЯ

Я. П. Страдынь и Л. К. Лепинь

Несмотря на то что полярографическое определение алюминия уже нашло из вестное применение и для специальных целей анализа разработаны подробные метод [1, 2], деполяризующее действие ионов алюминия на капельный ртутный электро изучено недостаточно. Между тем, полярографическому поведению ионов алюмини свойственны некоторые особенности, отличные от характера поведения многих други катионов.

Полярографическая волна алюминия ($E_{1/2}$ =—1,76 V) расположена непосредс венно за волной восстановления водородных ионов сильных кислот ($E_{1/2}$=—1,60 V) Это затрудняет определение алюминия в кислой среде, поскольку при известны соотношениях концентраций обе волны могут слиться. С другой стороны, вследстви гидролиза растворам солей алюминия присуща кислая реакция, а pH полярографи ческого раствора не должно превышать нативное pH жидкости для предотвращени образования гидроокиси алюминия. В щелочной же среде появляющийся ион алю мината не дает волны восстановления. Поэтому полярографическое определение алю миния может быть проведено в пределах pH от 3,0 до 4,5. Кроме того, зависимост высоты волны алюминия от pH создает необходимость для определения концентраци по калибровочной кривой сравнивать растворы при строго постоянном pH. Для уста новки pH не пригодны буферные растворы, содержащие слабые кислоты: они дают волну перекрывающую волну алюминия. Поэтому следует работать в разбавленных раств рах сильных кислот, устанавливая pH либо по цветному индикатору, либо электр метрически. Водородная волна сильной кислоты перестает появляться при pH > 3, (см. рис. 1). Упомянутые условия, отмеченные рядом авторов [1—4], в теоретическо отношении не представляют ничего необычайного, лишь усложняя соответствующи аналитические процедуры.

Проверяя возможность применения полярографического метода при исслед вании растворов солей алюминия, мы обратили внимание на ряд других особенносте волны алюминия, частично уже освещенных в литературе.

Первые исследователи в области полярографии алюминия приняли, по аналоги с другими катионами, образование амальгамы алюминия в электродной реакции [5 Однако уже Гевкер [6] отметил необратимость электродного процесса и сопутству щее выделение водорода. Бросается в глаза несовпадение потенциалов полуволны алюм ния по данным разных авторов: —1,70 V [7], —1,63 V [4], —1,76 V [8]. Причина несовпа дения в известной мере выяснена Штакельбергом, который установил смещение волн алюминия в сторону положительных потенциалов на ~100 mV с увеличением pH н единицу [2]. Влияние кислотности среды на волну алюминия исследовал также Зуман [9]. Добавляя к раствору $KAl(SO_4)_2$ кислоту, он установил изменение поте циала полуволны от —1,74 V (0,005 *M* H_2SO_4) до —1,85 V (0,015 *M* H_2SO_4 при этом наблюдалось повышение волны после первых порций прибавленной кислот и постоянство в дальнейшем — факт, уже ранее отмеченный Геллером и Занько [и связанный с гидролизом растворов солей алюминия. Из своих наблюдений Зума сделал вывод, что полярографическая волна алюминия не обусловлена разрядом ал миния, а вероятнее всего восстановлением H^+, только по-иному механизму, нежел в растворах чистых кислот. Подобный взгляд был поддержан и Гейровским [10], кот рый привел следующие доводы: электродная реакция соответствует $^2/_3F$ процесс влияние режима капания и температурный коэффициент потенциала полуволны ал миния совпадают с соответствующими данными для водородной волны; некотор красители, уменьшающие перенапряжение водорода, смещают волну алюминия в ст рону более положительных потенциалов. Известным подтверждением может служи и полярографическое поведение алюминия в среде жидкого аммиака [11]: безводн AlJ_3 на фоне $[(C_3H_7)_4N]^+$ дает волну с $E_{1/2}$ =—1,41 V, а NH_4^+ (сольватированн протон) в этой же среде имеет весьма близкое значение $E_{1/2}$=—1,37 V.

Стандартный потенциал системы $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ равен E_0 = —1,66 V (или 1,90 V по отношению к насыщенному Hg_2Cl_2). При образовании амальгамы поте циал делается несколько более положительным вследствие экзотермического характе

акции амальгамирования. Амальгамный потенциал алюминия равен —1,59 V [12], ким же, следовательно, должен бы быть и полуволновый потенциал алюминия в учае обратимой реакции $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ на капельном электроде. Угловой коэф- щиент графического изображения данной реакции в координатах $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ лжен быть равным $RT/nF = 0{,}02$ V. Вычисляемые значения, однако, не отвечают оретическому. Годгсон и Гловер на фоне 0,05 N $BaCl_2$ нашли 0,057 V [4] — ве- чину, характерную для одноэлектронного процесса. Мы вычислили угловой коэф- щиент для волн алюминия, полученных на фонах 1 N LiCl и 1 N KCl. Для волн, разованных на фоне 1 N KCl, он оказался равным 0,055 V, для волн на более раз- вленных фонах KCl или на фоне 1 N LiCl — 0,087 V ($n = {}^2/_3$). При этом волны следнего типа проявляют резко выраженную асимметрию по отношению к точке луволны; верхняя часть гораздо более полога, нежели крутая нижняя часть (рис. 1).

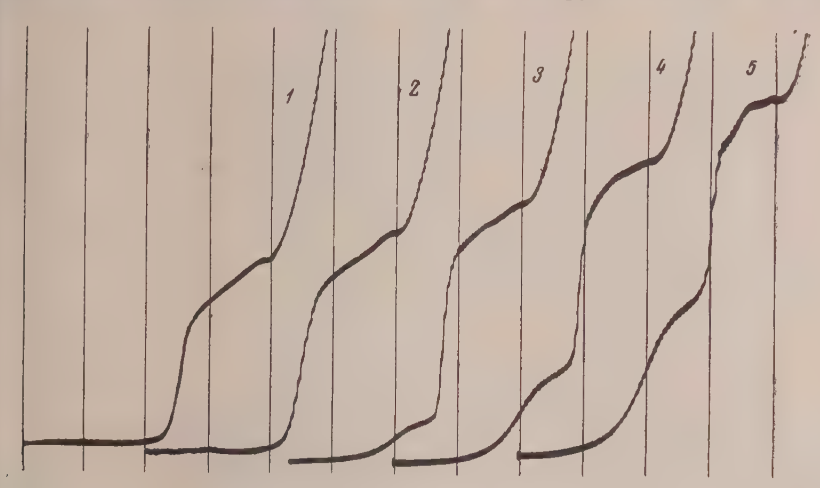


Рис. 1. Полярограммы 0,006 N раствора $AlCl_3$ на фоне 1 N LiCl при различных pH: *1* — pH = 4,9; *2* — pH = 4,4; *3* — pH = 3,4; *4* — pH = 3,0; *5* — pH = 2,7. Аккумулятор 4 V, от 1,2 V. $m^{2/3}\ t^{1/6} = 1{,}97$ $s = 2/300$

а фоне $BaCl_2$ и 1 N KCl, потенциал выделения которых более положителен, асим- етрия не проявляется столь ярко, волна алюминия не успевает полностью развить- я и ее пологая верхняя часть как бы срезается последующим выделением фона*. ротив измерений волны алюминия на фоне концентрированного раствора KCl и на оне $BaCl_2$ поэтому может быть выдвинуто принципиальное возражение, так как из- еряется высота недоразвитой волны; однако в аналитической практике это не мешает ахождению концентрации алюминия по калибровочной кривой, при условии соблю- ения однообразия во всей серии измерений (это даже является более выгодным, по- кольку форма волны более правильна и отпадает необходимость устранения макси- умов). Значение углового коэффициента 0,087 V ($n = {}^2/_3$) кажется более характерным ля электродной реакции, обусловливающей появление волны алюминия. При поляро- рафическом восстановлении H^+-ионов в зависимости от режима капания и силы ока также наблюдается $^1/_2 < n < 1$ [6].

Число электронов, вычисленное из коэффициента при $\lg \frac{i}{i_d - i}$, однако, может казывать лишь на необратимость электродного процесса, но не представляет собою стинного числа электронов, участвующих в процессе; последнее может быть найдено з уравнения Ильковича. Константа диффузионного тока алюминия, полученная из аших экспериментальных данных, равна:

$$I = \frac{i_d}{c m^{2/3} t^{1/6}} = 4{,}36.$$

* Непонятным для нас осталось наблюдение, что убывание высоты волны при озрастании pH связано лишь с уменьшением крутой части волны, в то время как по- огая вершина остается нетронутой; лишь при pH > 5,0, когда уже заметно образо- ание гидроокиси алюминия, начинает исчезать и она (рис. 2).

Коэффициент диффузии ионов алюминия, вычисленный из эквивалентной электро проводности ($\lambda_{\infty}^{25°} = 63\ \Omega^{-1}$ *см*^{2}), равен $D = 0{,}56 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$. Подставляя эти зна чения в уравнение Ильковича:

$$I = 605\, nD^{1/2},$$

находим число электронов: $n = 3{,}04$. Однако если заключить отсюда, что трехэлект ронный процесс соответствует восстановлению Al^{3+} до металла, то остались бы не объясненными все отмеченные особенности полярографической волны алюминия Сдвиг полуволны алюминия в зависимости от pH не может быть объясне восстановлением Al^{3+} из гидроксокомплексов, обладающих разной прочность при различных соотношениях Al^{3+}/OH^-. Если бы имело место восстановление Al^{3+} и разрушенного комплекса, то следовало бы ожидать сдвига в отрицательную сторону

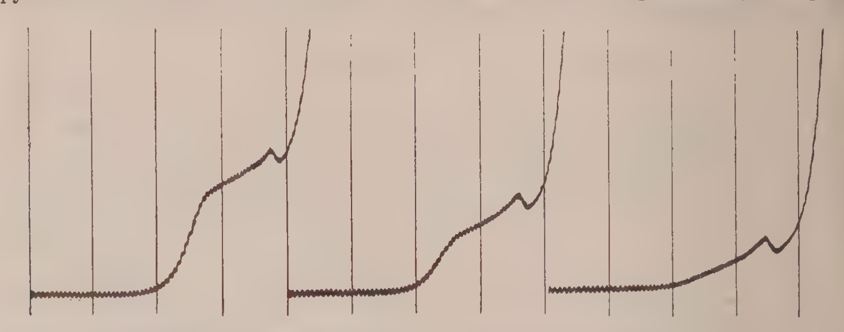


Рис. 2. Исчезновение волны алюминия с прибавлением щелочи при pH > 4,5

возрастанием pH, т. е. с возрастанием прочности комплекса, на самом же деле наблю дается сдвиг в противоположную сторону.

Вышеприведенные соображения довольно убедительно говорят о том, что деполя ризующий эффект ионов Al^{3+} связан с выделением водорода, а не с восстановлением д металла. При этом необходимо учесть, что волна алюминия расположена за водородно волной сильных кислот как в среде воды, так и в среде аммиака, и что высота волн при постоянном pH строго пропорциональна концентрации ионов алюминия в рас творе.

Подчеркнем также, что волна по своим свойствам не соответствует каталитическо волне выделения водорода из воды. Доказано, что ионы Al^{3+} не оказывают влияни на полярографический потенциал разложения воды [14]. Если это так, то интересн проследить, что могло бы обусловить отмеченные особенности.

Известно, что в водных растворах Al^{3+} существует в виде гидратированного ион $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, причем значительная теплота растворения (21,2 *ккал/моль* H_2O), а равн и рентгенографические исследования кристаллогидрата, говорят о прочности этог аквокомплекса. По предложению Бренстедта аквокомплекс можно рассматривать ка аквокислоту, сопряженную с соответствующим аквооснованием:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + [H_3O]^+.$$

Подобным образом интерпретируются и гидроксокомплексы $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Al(H_2O)$ $(OH)_2]^+$ и др., причем каждому кислотно-основному равновесию отвечает определенный район pH.

Таким образом, молекулы воды гидратной оболочки $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ оказываютс сильно лабилизованными в силу поляризующего действия поля трехзарядного Al^{3-} и их восстановление у капельного электрода должно быть облегчено по сравнени с разложением воды, требующим потенциала порядка 3V. Это заставляет нас думать что волна алюминия обусловлена восстановлением молекул воды из гидратной оболочк $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, в то время как Al^{3+} сам не восстанавливается. Поэтому в присутстви Al^{3+} в кислой среде появляются две волны восстановления водорода: более положи тельная ($E_{1/2} = -1{,}60$ V) отвечает восстановлению H^+-ионов, образуемых от прибав ленной сильной кислоты или гидролиза $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ в растворе (при pH > 3,5 эт волна не появляется), и более отрицательная ($E_{1/2} = -1{,}76$ V) отвечает восстановлени молекул воды из аквокомплексов алюминия (рис. 1), согласно уравнению $[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3e \rightarrow Al(OH)_3 \cdot xH_2O + {}^3/_2H_2$. Известно, что потенциал полуволны слабой кислоты смещаетс к более положительному потенциалу с возрастанием pH, т. е. концентрации кислоты [1]

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \lg c_{\text{кисл}}} = -\frac{3}{2}\frac{RT}{F}.$$

фект сдвига волны алюминия по знаку и по численному значению близок к сдвигу водородных волн слабых кислот (— 90 mV). Это и следует ожидать, поскольку первая константа гидролиза $K = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ [15] определяет гидратированный Al^{3+} как слабую кислоту (правильнее говорить не о закономерности изменения $E_{1/2}$ с pH, а с концентрацией добавленной кислоты, так как полярографируемая система обладает известной буферной емкостью). По этой же причине невозможно полярографическое определение Al^{3+} в растворах, содержащих слабые кислоты: водородные волны слабых кислот взаимно перекрываются. При этом, $E_{1/2}$ алюминия зависит от $c_{Al^{3+}}$ только в том смысле, что с изменением $c_{Al^{3+}}$ меняется нативный pH гидролиза и, следовательно, потенциал полуволны. Если же растворы различной концентрации привести к одному и тому же pH путем добавления чужой кислоты (основания), то $E_{1/2}$ остается постоянным [8].

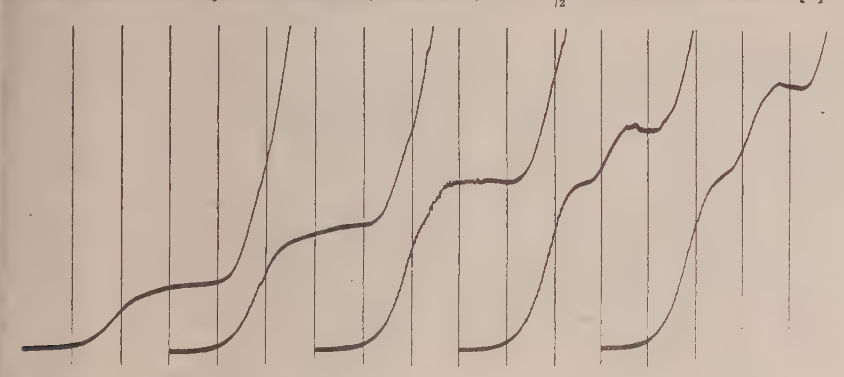


Рис. 3. Полярограммы 0,002 *M* раствора трилона *Б* на фоне 1 *N* LiCl в 0,002 *N*; 0,004 *N*; 0,006 *N*; 0,008 *N*; 0,010 *N* растворах $AlCl_3$; желатина. Аккумулятор 4 V; от 1,2 V·*s* = 1/200

Таким образом, появление волны алюминия можно связать с восстановлением молекул воды гидратной оболочки. В случае $Al(OH)_3$ у аквокомплекса отсутствует суммарный заряд и облегчено образование более крупных коллоидных частиц или осадка. В щелочных растворах, где ион существует в виде $Al(OH)_4^-$, преобладающие отрицательные заряды OH^- парализуют поляризующее действие поля трехвалентного Al^{3+}, и восстановление H^+ из гидратной оболочки крайне затруднено; этим объясняется отсутствие волны восстановления алюмината. При этом число электронов, даваемое уравнением Ильковича, $n = 3$, говорит о разряде трех молекул воды из гидратной оболочки каждого иона алюминия с образованием $Al(OH)_3$ у поверхности ртутной капли. Убывание высоты волны с возрастанием pH обусловлено появлением гидроксокомплексов, что приводит к уменьшению числа молекул воды, разряжающихся из оболочек каждого Al^{3+}. Весьма интересным представляется изменение волны алюминия со временем. Разбавленные растворы $AlCl_3$ (порядка 10^{-3} *N*), нативное pH которых превышает 4, в свежеприготовленном виде дают полярографическую волну. При продолжительном хранении (до месяца) волна становится менее выраженной или исчезает. Это предварительное наблюдение согласуется с представлениями о равновесном существовании определенных форм основных солей алюминия при определенном pH [16]. В районе pH > 4 равновесная форма соли алюминия отвечает полимерной соли, поэтому растворы обладают тенденцией к старению — к полимеризации. Полимеризация приводит к снижению поляризующего действия Al^{3+} на гидратную оболочку и, следовательно, к исчезновению волны алюминия.

Замена H_2O у иона Al^{3+} другими аддендами, обладающими большей склонностью к образованию комплекса (винная кислота, молочная кислота, этилендиамин, комплексон), также приводит к исчезновению полярографической волны алюминия, что может быть использовано для полярографического устранения алюминия при определении других ионов [2]. Нами были сняты полярограммы растворов хлорида алюминия в присутствии комплексона (трилона Б) на фоне 1 *N* LiCl. Вопреки Зуману [9] мы не наблюдали волны, соответствующей восстановлению комплексоната алюминия. Прибавление хлорида алюминия к раствору комплексона в отношениях, близких к эквимолярному, вызвало резкое уменьшение pH и появление на полярограммах водородной волны. Это обусловлено вытеснением H^+ из комплексона и образованием комплексоната алюминия (высота водородной волны при избытке комплексона была пропорциональна количеству прибавленной соли алюминия, а по достижении эквивалентной точки оставалась постоянной). При избытке ионов алюминия, помимо водородной волны, появлялась волна несвязанного аквокомплексного алюминия, высота и потенциал полуволны которой отвечают соответственным значениям волны алюминия в растворах сильных кислот при том же pH. При эквимолярных отношениях Al^{3+} и

комплексона появлялась только водородная волна (рис. 3). При избытке комплексов в известных случаях появлялась также вторая волна, соответствующая восстановлени бетаиновых водородов комплексона*. Нейтрализация раствора до pH порядка 6 приводит к исчезновению всех волн.

Существование аквокомплексов отражается и на полярографическом поведени некоторых других ионов. Полную аналогию с волной алюминия проявляет и волн бериллия ($E_{1/2} = 1{,}80$ V) [9]. Сюда же, по-видимому, следует отнести и волну цирко ния. Хотя Лаубенгейер и Итон, обнаружившие в полярограммах растворов Zr^{IV} по мимо водородной волны и вторую волну с $E_{1/2} = -1{,}65$ V, приписали ее восстановле нию Zr^{4+} до Zr [17], однако ими не дан анализ волны, а зависимость $E_{1/2}$ от pH и кру тизна волны позволяют думать и об электродной реакции выделения водорода. По-ви димому, для ионов, стандартный потенциал которых близок к потенциалу выделени водорода на ртути ($E_{0Al} = -1{,}66$ V, $E_{0Be} = -1{,}70$ V, $E_{0Zr} = -1{,}43$ V), а сродств к ртути невелико, имеет место восстановление молекул воды из гидратной оболочки не требующее полного разрушения комплекса. При восстановлении же ионов никел ($E_0 = -0{,}23$ V) или кобальта ($E_0 = -0{,}27$ V) на ртутном электроде, которое являетс также необратимым, после полного распада аквокомплекса происходит выделени металла. Прочность аквокомплексов, пожалуй, является немаловажным факторо в электродных процессах у капельного электрода, тем не менее систематические иссле дования в этом направлении не проводились.

Изложенные заметки являются лишь попыткой обсудить полярографические осо бенности алюминия по имеющимся данным. Для выяснения вопроса потребуютс более углубленное теоретическое и экспериментальное изучение свойств волн алю миния а также исследования анодного растворения разбавленных амальга алюминия. В свою очередь, это могло бы способствовать выявлению путей рацио нализации методики полярографического определения алюминия.

Латвийский государственный университет
Рига

Поступила
9.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarography, New York, Interscienc Publishers, 1952.
2. M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin, de Gruyter verlag, 1950.
3. Б. А. Геллер, А. М. Занько, Вісті Інст. Фіз. Хімії АН УРСР, 12, 163, 194
4. H. W. Hodgson, J. H. Glover, Analyst, 76, 706, 1951.
5. J. Prajzler, Coll. Czech. Chem. Commun., 3, 406, 1931.
6. J. Heyrovsky, Polarographie, Wien, Springer's Verlag, 1941; Hövke Dissert., Hamburg, 1938.
7. H. C. Gull, Journ. Soc. Chem. Ind., 56, 177, 1937.
8. M. Ishibashi, T. Fujinaga, Proceedings of the I Internat. Polarog Congress, P. I., p. 111, Prague, 1951.
9. P. Zuman, Chem. listy, 46, 326, 1952.
10. J. Heyrovsky, Сб. чех. хим. раб., 18, 349, 1953.
11. A. D. McElroy, H. A. Laitinen, Journ. phys. Chem., 57, 564, 1953.
12. J. Heyrovsky, Journ. Chem. Soc., 117, 27, 1920.
13. В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы водных растворах, 1954.
14. D. Ilkovic, Coll. Czech. Chem. Commun., 4, 480, 1932.
15. J. Bjerrum, Zs. phys. Chem., 59, 350, 1907.
16. Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде, Журн. физ. химии, 27, 217, 1953.
17. A. W. Laubengayer, R. B. Eaton, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 270 1940.

---

* 0,01—0,001 *M* растворы чистого комплексона на фоне 1 *N* LiCl при pH = 5, дают волну, высота которой пропорциональна концентрации комплексона. Потенциа полуволны сдвигается в отрицательную сторону по мере возрастания концентраци комплексона (от −1,67 V для 0,002 *M* раствора до −1,74 V для 0,01 *M* раствора) В подкисленных растворах появляется и вторая волна — обыкновенная водородна волна сильной кислоты, при малых концентрациях комплексона обе волны сливаются С прибавлением щелочи волна комплексона исчезает. Анализ волны ($\Delta E_{1/2}/\Delta \lg c_{компл} = 100$ mV, $n = 1/2$ до $2/3$) указывает, что это — волна слабой кислоты, следова тельно, соответствующая восстановлению бетаиновых водородов трилона Б.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 1

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ПОРИСТОМ ХРОМОВОМ КАТОДЕ

С. В. Трачук и *Н. Н. Воронин*

Большое значение в электрохимических процессах имеет снижение удельного расхода электроэнергии. Оно достигается либо путем снижения перенапряжения на электродах, либо деполяризацией электродных процессов, т. е. заменой одних процессов другими. Одной из многих возможных катодных реакций деполяризации является ионизация кислорода на катоде.

Теория кислородной деполяризации, а также вопросы механизма процесса восстановления кислорода успешно исследовались в работах советских и зарубежных ученых [1—6]. Следует, однако, отметить, что большинство исследований было проведено при низких плотностях тока, не имеющих промышленного значения.

С целью увеличения плотностей тока до промышленных значений, а также выяснения механизма и других закономерностей ионизации кислорода, интересно было исследовать процесс электролиза с применением электродов, изготовленных из пористых материалов, обладающих весьма развитой поверхностью.

Процессы электровосстановления кислорода исследовались на таких пористых материалах, как медь [7], железо, кобальт, никель [8], уголь, графит и активированный уголь [9].

Большой научно-технический интерес представляет изучение деполяризации катодного выделения водорода кислородом на пористых металлах подгруппы хрома.

В настоящей работе исследован процесс восстановления кислорода на пористом хромовом электроде при пропускании кислорода и воздуха через поры электрода в растворе 1 *N* NaOH.

При исследовании кислородной деполяризации замечено, что скорость ионизации кислорода зависит от режима подачи кислорода к рабочей поверхности электрода, температуры электролиза, концентрации щелочи, парциального давления кислорода над электролитом, а также от способа изготовления электрода, т. е. величины зерна порошка металла, давления прессования и режима спекания

Рис. 1. Электровосстановление кислорода на: *1* — пористом хромовом электроде; *2* — пористом железном электроде; *3* — гладком хромовом электроде

Хорошие результаты деполяризации были получены на электродах, изготовленных из мелкой фракции порошка хрома дисперсностью 20 — 60 μ прессованием при давлении 1200 *кг/см*² и при температуре спекания 800° С в атмосфере водорода в течение 4 час. Для увеличения пористости электрода применялся наполнитель — двууглекислый аммоний — в количестве 10—15% от веса порошка хрома. Пористость такого электрода составляла 55—62%.

Применение пористых электродов дало возможность продувать воздух через поры электрода, благодаря чему увеличилась скорость поступления кислорода к рабочей поверхности электрода. Наряду с этим возникла возможность непосредственной адсорбции кислорода электродом из газовой фазы.

О том, насколько эффективнее протекает процесс ионизации кислорода на пористом хромовом электроде по сравнению с аналогичным железным и гладким хромовым электродах, можно судить по поляризационным кривым (рис. 1). Кривая *1* снята на пористом хромовом электроде при расходе воздуха, равном 1,68 $см^3/сек$ на 1 $см^2$ поверхности электрода, кривая *2* — при аналогичных условиях на железном пористом электроде [8] и кривая *3* — на гладком хромовом электроде [2].

Сравнивая эти кривые, можно сказать, что на пористом хромовом электроде наблюдается более положительный потенциал, чем на железном, примерно на 80—120 mV. На гладком же хромовом электроде уже при плотности тока 1,5 mA/$см^2$ достигается предельный ток.

Как показывают кривые рис. 2, скорость электровосстановления кислорода достигает значительных величин. Кривая *1* соответствует выделению водорода на по-

ристом электроде, кривые *2—5* — процессу ионизации кислорода при различных давлениях воздуха (от 0 до 250 *мм* рт. ст.), кривая *6* снята при продавливании через электрод кислорода при $\Delta P = 250$ *мм* рт. ст. и расходе его 1,68 *см³/сек* на 1 *см²* поверхности электрода.

Исследование процесса электровосстановления кислорода на хромовых пористых электродах в зависимости от различных режимов подачи воздуха или кислорода показало, что увеличение скорости продавливания воздуха через электрод способствует значительному снижению катодного потенциала, особенно при замене воздуха кислородом. При плотности тока 70 mA/*см²* это снижение потенциала достигает 0,75 V. Скорость кислородной деполяризации при продувании кислорода достигает значений плотности тока в 250 mA/*см²*, выше которых происходит преимущественное выделение водорода.

Принципиально важным было дать количественную оценку зависимости катодного потенциала от парциального давления кислорода при определенной постоянной плотности тока и при одинаковом расходе кислорода. Парциальное давление кислорода над раствором менялось от 150 до 1150 *мм* рт. ст. при постоянном перепаде давлений,

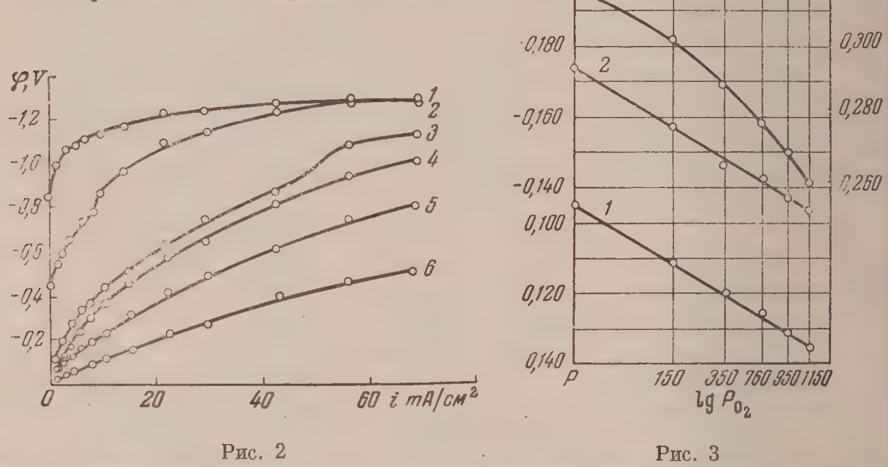


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Электровосстановление кислорода на пористом хромовом электроде в зависимости от режима подачи деполяризатора

Рис. 3. Зависимость потенциала от логарифма парциального давления кислорода: *1* — при плотности тока 1,5 mA/*см²*; *2* — при 14,3 mA/*см²*; *3* — при 28,6 mA/*см²*. Кривым *1* и *2* соответствуют значения на ординате слева, а *3* — справа; значения потенциалов отрицательные

равном 150 *мм* рт. ст. Результаты измерений представлены на рис. 3 в координатах $\varphi - \lg P_{O_2}$. Увеличение давления кислорода, естественно, сдвигает потенциал электрода в положительную сторону. При незначительных плотностях тока (примерно до 20 mA/*см²*) наблюдается прямолинейная зависимость между потенциалом и логарифмом парциального давления кислорода, выражающаяся формулой

$$\varphi = a + 0{,}046 \lg P_{O_2}.$$

При плотности тока выше 20 mA/*см²* прямолинейная логарифмическая зависимость нарушается.

Изучение влияния парциального давления кислорода на потенциал катода дает возможность выяснить некоторые детали механизма электровосстановления кислорода на хроме в щелочной среде.

На поверхности металла кислород адсорбируется как в виде атомов (прочно), так и в виде молекул (непрочно). Рассматривая механизм ионизации кислорода на пористом хромовом электроде, можно предположить, что в первую очередь восстанавливается молекулярный кислород. Если считать замедленной стадией ионизации кислорода в щелочной среде присоединение электрона к радикалу пергидроксила $HO_2 + e = HO^-_2$, то скорость реакции будет выражаться формулами

$$i = k\,[HO_2]\,e^{-\varphi F/2RT}, \quad \text{при } \alpha = 0{,}5$$

и

$$\varphi = \text{const} + \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln[O_2] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln[OH^-] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln i,$$

что довольно хорошо согласуется с опытными данными (теоретически $\frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{F} = 0{,}040$, экспериментально $b = 0{,}046$).

Такое предположение подтверждается также тем фактом, что в растворе электролита обнаружена перекись водорода (до 1 *г/л*).

При более высоких плотностях тока, наряду с молекулярным, по-видимому, восстанавливается атомарный кислород.

В кислых растворах (1 *N* H_2SO_4) область кислородной деполяризации очень мала. Даже при продувании кислорода предельный ток наступает уже при 9 mA/*см*^{2}.

В заключение следует отметить, что спекаемые пористые электроды обладают достаточной прочностью и стойкостью в отношении коррозии, и что их деполяризационные свойства после длительной 150-час. работы не ухудшаются, вследствие чего такие электроды могут представлять интерес для промышленного электролиза.

Киевский политехнический институт

Поступила 20.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947; Теория коррозии металлов М, 1952.
3. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, ДАН, 84, 745, 1952.
4. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. Н. Андреева, Журн. физ. химии, 23, 828, 1949.
5. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 332, 1949; 26; 216, 1952.
6. Paul Delahay, Journ. Electrochem. Soc., 97, 198, 1950; Paul Delahay a. Lee Stagg., Journ. Electrochem. Soc., 99, 546, 1952.
7. Н. Н. Воронин и В. Г. Приходченко, Изв. КПИ, 14, 51, 195, 1952.
8. А. А. Едигарян, Диссертация, КПИ, Киев, 1953.
9. О. В. Избекова, Диссертация, КПИ, Киев, 1955.



ИВАН АЛЕКСЕЕВИЧ КАБЛУКОВ

1857—1942

(К столетию со дня рождения)

Имя Ивана Алексеевича Каблукова памятно не одному поколению химиков. С этим именем связана эпоха, когда в нашей стране начинали формироваться основные направления физической химии. От тех, кто начинает разработку широких новых областей науки, требуется самоотверженный труд, глубокие знания, критическое чутье и, наконец, самое главное — беззаветная любовь к своему делу и страстное стремление передать ученикам то, чем может гордиться ученый,— плоды своей науки.

Всеми этими качествами обладал И. А. Каблуков. Его мировоззрение развивалось под мощным влиянием Д. И. Менделеева, он был учеником выдающихся русских химиков В. В. Марковникова и А. М. Бутлерова. В лаборатории Оствальда он знакомится с Аррениусом и анализирует работы Вант-Гоффа. Он занимается и электрохимией, и термохимией, его привлекают и вопросы органической и неорганической химии. Трудно представить себе; какое множество фактов и взглядов надо было усвоить ему и какую проницательность проявить для того, чтобы в это время — время становления новой науки — ясно видеть ее будущие пути.

Обширный перечень научных работ И. А. Каблукова рисует нам образ неутомимого исследователя, до конца дней своих живо интересующегося всем, что дает естествознание; талантливого педагога, создателя ряда прекрасных учебников; общественного деятеля, глубоко сознающего свой долг перед родиной и народом; великого труженика, отдающего все силы науке и просвещению народа.

Помимо своих крупных работ в различных областях химии, он пишет труды по пчеловодству, описывает Крымские озера, печатает целый ряд статей в энциклопедическом словаре, составляет биографии выдающихся ученых. Он активный общественный деятель — вот его статья в Комсомольской Правде о соревновании, а в газете «Совхозная газета» статья «Химию на службу совхозам и колхозам». Вот «Советское студенчество» от 1937 г. (№ 8) статья И. А. Каблукова «Работайте неустанно!», и, наконец, уже в 1941 г. в журнале «Знание — сила» снова его имя: «Победы химии» — это одна из последних статей ученого, завершающего свою 85-летнюю жизнь и свое прекрасное служение народу.

В 1857 г. в семье скромного сельского врача, бывшего крепостного, родился 8-й ребенок, названный Иваном. Родители, как могли, заботились о его образовании. Свою будущую докторскую диссертацию И. А. Каблуков посвятил им, в знак любви и благодарности.

В 19 лет он уже студент Московского университета и вскоре начинает работу у проф. В. В. Марковникова, прогрессивные общественные идеи и научный авторитет которого сыграли большую роль в формировании мировоззрения молодого ученого. И. А. Каблуков оканчивает университет с золотой медалью за сочинение по много-

атомным спиртам; он остается при университете для подготовки к профессорскому званию.

В 1881 г. И. А. Каблуков в лаборатории А. М. Бутлерова начинает исследование способа получения оксиметилена; в это время он слушает лекции Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова, Н. А. Меншуткина и других крупнейших русских химиков. С 1885 г. И. А. Каблуков приват-доцент Московского университета, и в 1887 г. он успешно защищает магистерскую диссертацию на тему «Глицерины или трехатомные спирты и их производные».

В 1889 г. И. А. Каблуков едет за границу и работает в лаборатории Оствальда. Непосредственный контакт с Оствальдом и Аррениусом способствует развитию у него интереса к физической химии, проблемы которой занимали его уже в период работы над магистерской диссертацией.

В 1891 г. появляется новый труд И. А. Каблукова — его докторская диссертация, посвященная теории растворов электролитов: «Современные теории растворов электролитов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии». Выступая в этом труде пропагандистом новых физико-химических теорий, И. А. Каблуков вносит много нового как в познание свойств растворов электролитов, так и в теории растворов. Он открыл явление аномальной электропроводности в различных растворителях. Он расширил и углубил теорию Аррениуса, выдвинув представление о сольватации ионов и диссоциирующей силе растворителя. Своими исследованиями И. А. Каблуков положил прочное начало сближению физической и химической теории растворов, приведшему к их позднейшему объединению.

С 1899 г. И. А. Каблуков — профессор Московского сельскохозяйственного института в Петровско-Разумовском (позднее — Тимирязевской сельскохозяйственной академии). С 1903 г.— он профессор Московского университета. С этими Высшими учебными заведениями И. А. Каблуков был связан до глубокой старости. Читая лекции в этих вузах, он подготовил и многократно переиздавал свои известные учебники по неорганической и физической химии, по которым обучалось несколько поколений студентов. Относясь чрезвычайно внимательно к подготовке лекций и экспериментов, И. А. Каблуков пользовался неизменной любовью и уважением своих слушателей, многие из которых и ныне с признательностью и теплым чувством вспоминают годы учения у И. А. Каблукова.

С 1915 по 1933 г. он заведует в Московском университете термической лабораторией им. В. Ф. Лугинина. В 1924 г. И. А. Каблуков удостаивается звания Героя труда. В 1932 г. он избирается почетным академиком. Общественная деятельность И. А. Каблукова играла важную роль в его жизни. В 1927 г. он избирается в Московский Совет, а затем в Московский Губисполком. Он работает также в Государственном ученом Совете, в Научно-техническом отделе ВСНХ, в Центральном Совете секции научных работников и в других общественных организациях.

И. А. Каблуков был участником многочисленных конгрессов и конференций в Париже, Берлине, Лондоне, Нью-Йорке и других городах, где его имя и авторитет пользовались уважением. Установив научный контакт и личные связи с крупнейшими учеными своего времени, И. А. Каблуков имел возможность непосредственно следить за всеми сторонами развития физической химии и до глубокой старости был в курсе всех ее достижений.

Необыкновенная разносторонность интересов И. А. Каблукова привлекала его к вопросам, лежащим в совершенно иной плоскости. Он был большим знатоком пчеловодства и написал ряд работ в этой области. Он был избран почетным членом Русского общества акклиматизации животных и растений; он успешно исследовал соляные промыслы на Сиваше, Саках и в Крыму; охотно занимался историей естествознания и т. д.

Биографы И. А. Каблукова — химики различных специальностей — никак не могут «поделить» его: органики, ссылаясь на его исследования трехатомных спиртов, которыми он начал свою научную деятельность, утверждают, что И. А. Каблуков никогда не терял интереса к органической химии; термохимики придают большое значение его термохимическим работам, в результате которых было доказано, что теплоты образования изомеров не одинаковы; электрохимики указывают на важность его исследований неводных растворов; наконец, химики-неорганики причисляют И. А. Каблукова к числу специалистов в области неорганической химии.

В действительности, несмотря на широту своих познаний в различных отраслях химии, И. А. Каблуков был по преимуществу физико-химиком, но он прекрасно понимал условность границ, отделяющих одну область науки от другой, и плодотворность применения строгих методов физической химии к громадному материалу органической и неорганической химии.

Для него, ученого-материалиста, эксперимент и теория не существовали в отрыве друг от друга, он, по удачному замечанию А. П. Терентьева, «одинаково любил и кривые и вещества»; так же точно он органически не мог разделять науку и практику, непосредственно ощущая их неразрывную связь. Это чувство, так же как глубокое сознание своего общественного долга, заставляло его всегда стремиться участвовать в решении проблем, важных для народного хозяйства, до глубокой старости отдавать все силы и знания своей родине и народу, строящему социализм.

Л. А. Николаев

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Communications to the Editor

Chronicle

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворят следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля и 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9, и т. д. а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ‿, а подстрочные — скобкой ⁀.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке, тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; грамма-молекула — *г-моль*; милиграммолекула — *мг-моль*; метр — *м*, дециметр — *дм*; сантимерт — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — *см*^{2}; кубический сантиметр — *см*^{3}; орто-, мета-, пара- — *о*-, *м*-, и *п*-; нормальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N*; молярный — *M*; температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются автором для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращени истатьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Т-00223 Подписано к печати 18/I 1958г. Печ. л. 17,81 + 2 вкл. Уч.-изд. л. 19,4
Формат бумаги 70×108$^1/_{16}$. Бум. л. 6$^1/_2$ Зак. 2252 Тираж 3575 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ВНИМАНИЮ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ И НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ!

С 1957 года началось издание нового журнала «Научные доклады высшей школы» по разделу «Химия и химическая технология», в котором будут помещаться статьи, содержащие наиболее существенные результаты новых исследований в различных областях химии и химической технологии. Статьи должны иметь объем не более 6 страниц на машинке (через два интервала) и 4 рисунков.

Журнал имеет следующие отделы:

1. Физическая химия
2. Неорганическая химия
3. Органическая химия
4. Аналитическая химия
5. Химия и технология высокомолекулярных соединений
6. Химия и технология силикатов
7. Технология неорганических веществ
8. Технология органических веществ
9. Химическая технология топлива
10. Процессы и аппараты химических производств

Журнал будет выходить 4 раза в год при объеме каждого номера 15 печатных листов.

Редколлегия журнала призывает всех преподавателей и научных работников вузов принять активное участие в работе журнала путем публикации в нем результатов своих важнейших работ.

Рукописи статей просьба присылать по адресу: Москва, Д-47, Миусская пл., 5/2, МХТИ им. Менделеева, редакции журнала «Научные доклады высшей школы». Статьи присылаются в редакцию вместе с рекомендацией кафедры вуза о ее публикации в журнале.

Редколлегия

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени Л. Я. КАРПОВА

ОБЪЯВЛЯЕТ КОНКУРС

на соискание премии им. А. Н. БАХА за лучшую работу в области физической химии.

Размер премии — 7500 рублей.

Премия им. А. Н. Баха присуждается за оригинальные выдающиеся исследования в области физической химии, опубликованные в предыдущие 3 года, содержащие новые открытия, наблюдения или обобщения, имеющие крупное научное значение.

Премии им. А. Н. Баха могут быть удостоены исключительно ученые труды советских граждан, их авторских коллективов и советских учреждений. Работы могут представляться научными обществами, научно-исследовательскими учреждениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными учеными СССР.

Работы представляются на русском языке в 3 экземплярах, отпечатанные на пишущей машинке или типографским способом.

Работы надо направлять на имя директора ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательского Физико-химического института им. Л. Я. Карпова (Москва, ул. Обуха, 10) с надписью «На соискание премии им. А. Н. Баха».

Срок представления работ — до 15 апреля 1958 года.